Zur Darstellung und Struktur der Phosphorin-Radikal-Kationen und der 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxyphosphorine

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Wolfgang Städe

aus Korbach

Marburg/Lahn 1968

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichsstr. 3

Zur Darstellung und Struktur der Phosphorin-Radikal-Kationen und der 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxyphosphorine

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Wolfgang Städe

aus Korbach

Marburg/Lahn 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen am: 9.12.1968

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1968

Berichterstatter: Professor Dr. K. Dimroth
Mitberichterstatter: Professor Dr. W. Kirmse

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	THEORETISCHER TEIL	Seite
I	Einleitung und Problemstellung	1
II	Einstufenoxydation der 2.4.6-Triarylphosphorine	2
1.	Darstellung von Phosphorinradikalen durch Oxydation	2
2.	ESR-Hfs des 2.4.6-Triphenylphosphorin-Radikals	4
3.	2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (9) und 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylphosphorin (10)	7
3.1.	Darstellung	7
3.2.	Bestimmung des Deuterierungsgrades des 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorins (9) und des 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylphosphorins (10)	10
3.3.	ESR-Hfs der Radikale aus 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (9) und 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylphosphorin (10)	12
4.	2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylphosphorin (22)	16
4.1.	Darstellung	16
4.2.	ESR-Hfs des 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenyl-phosphorin-Radikal-Kations (29)	18
5.	Diskussion und Vergleich der durch die verschiedenen Methoden erhaltenen ESR-Kopplungskonstanten	20
6.	Oxydation des 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorins (31) mit Tetrachlorbenzochinon (8)	22
III	Zweistufenoxydation der 2.4.6-Triarylphosphorine	24
1.	Darstellung der 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxyphosphorine	24

Seite

2. Mechanismus der Alkoxylierungs- und Aroxylierungsreaktion 26
3. Eigenschaften der 1.1-Dialkoxytriphenylphosphorine und der 1.1-Diaryloxytriphenylphosphorine 27
3.1. Zur Theorie der Bindungsverhältnisse 27
3.2. Massenspektren 29
3.3. H^1-NMR-Spektren 31
3.4. P^{31}-NMR 35
3.5. UV- und Fluoreszenzspektren 38
3.6. IR-Spektren in KBr 40
3.7. Dipolmomente 43
3.8. Allgemeines chemischen Verhalten 44
3.9. P^{31}-NMR-Spektren der protonierten 1.1-Dialkoxyphosphorine 47
4. 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (41) und 1.1-Bis(trideuteriomethoxy)-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (42) 48
4.1. Darstellung 48
4.2. IR-Spektren 48
4.3. H^1-NMR-Spektren 49
5. Strukturen der protonierten Formen des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (37) 50
5.1. 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (41) in CF_3COOD 51
5.2. 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (41) in CF_3COOH 56
5.3. 1.1-Bis(trideuteriomethoxy)-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (42) in CF_3COOH 57
5.4. 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin (37) in CF_3COOH 57
IV Vierstufenoxydation der 2.4.6-Triarylphosphorine 60
1. Darstellung und Isolierung der Oxydationsprodukte des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (37) 60
2. Eigenschaften der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 63 und 64 61

Seite

2.1. H^1-NMR-Spektren 61
2.2. IR-Spektren (KBr) 64
2.3. IR-Spektren in CCl_4 65
2.4. UV-Spektren 67
3. Darstellung und Eigenschaften der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 66 und 67 67
3.1. Darstellung 67
3.2. H^1-NMR-Spektren 67
3.3. IR-Spektren in CCl_4 68
4. Das 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-phospha-cyclohexadienylium-trifluoracetat (68) und das 1-Oxo-1-methoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-phosphacyclohexadienylium-trifluoracetat (69) 68
4.1. Darstellung 68
4.2. UV-Spektren 69
4.3. Weitere Strukturbeweise 70
4.4. Reaktionen des 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-phosphacyclohexadienylium-Kations 68 mit Nucleophilen 72
5. Eigenschaften der 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-alkoxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 73,74;75,76; 77,78 72
5.1. IR-Spektren in KBr 72
5.2. H^1-NMR-Spektren 73
6. 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-acetoxy-phosphacyclohexadien(2.5) (79) 76

V Zusammenfassung 78

EXPERIMENTELLER TEIL

1.) d_5-Brombenzol 80
2.) d_5-Benzaldehyd 81
3.) d_5-Acetophenon 81

Seite

4.1.) 1.3-Bis(pentadeuteriophenyl)propen(1)-on(3) 82
4.2.) 1-Phenyl-3-pentadeuteriophenyl-propen(1)-on(3) 82
4.3.) 1-Phenyl-3-(3.5-di-t-butylphenyl)propen(1)-on(3) 82
4.4.) 1.3-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)propen(1)-on(3) 83
4.5.) 1.3.5-Tris(3.5-di-t-butylphenyl)pentadion(1.5) 83
5.1.) 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)pyryliumfluoroborat 83
5.2.) 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylpyryliumfluoroborat 84
5.3.) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylpyryliumfluoroborat 84
5.4.) Versuch der Darstellung des 2.4.6-Tris(3.5-di-t-butylphenyl)pyryliumfluoroborats 84
6.) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2.4.6-Triarylphosphorinen 85
6.1.) 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin 85
6.2.) 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylphosphorin 85
6.3.) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylphosphorin 85
7.) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylpyridin 86
8.) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylnitrobenzol 86
9.) Darstellung der 2.4.6-Triarylphosphorin-Radikal-Kationen 86
10.) Reaktion des 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorins mit Tetrachlorbenzochinon 87

		Seite
11.)	Allgemeine Darstellung der 1.1-Dialkoxyphosphorine	87
11.1.)	1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorin	88
11.2.)	1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin	88
11.3.)	1.1-Dimethoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin	88
11.4.)	1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(4-methoxyphenyl)phosphorin	88
11.5.)	1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-(4-chlorphenyl)phosphorin	89
11.6.)	1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin	89
11.7.)	1.1-Bis(trideuteriomethoxy)-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin	89
11.8.)	1.1-Diisopropoxy-2.4.6-triphenylphosphorin	89
11.9.)	1.1-Diäthoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin	90
11.10.)	1.1-Bis(trichloräthoxy)-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-phosphorin	90
12.)	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1.1-Diaryloxyphosphorinen	90
12.1.)	1.1-Di(phenyloxy)-2.4.6-triphenylphosphorin	91
12.2.)	1.1-Bis(phenyloxy)-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin	91
12.3.)	1.1-Bis(4-nitrophenyloxy)-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin	91
12.4.)	1.1-Bis(4-chlorphenyloxy)-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin	91
12.5.)	1.1-Bis(4-methoxyphenyloxy)-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin	92
13.)	Versuche zum chem. Verhalten des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins	92
13.1.)	Reaktion mit HCl in Diäthyläther	92

		Seite
13.2.)	Reaktion mit Natriumäthylat in Äthanol	93
13.3a.)	Alkylierung mit Methyljodid	93
13.3b.)	Alkylierung mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat	93
13.4.)	Acylierung mit Acetylchlorid	93
13.5.)	Thermisches Verhalten	93
14.)	Versuche zur reversiblen Protonierung des 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorins	94
14.1.)	Präperativ	94
14.2.)	UV-Untersuchung	94
15.1.)	Darstellung der cis-trans-isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5)	95
15.2.)	Darstellung der cis-trans-isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5)	96
16.)	Reversible Kationenbildung der 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5)	96
17.)	Darstellung der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-methoxy-phosphacyclohexadiene(2.5)	96
17.2.)	Darstellung der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-äthoxy-phosphacyclohexadiene(2.5)	97
17.3.)	Darstellung der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-isopropoxy-phosphacyclohexadiene(2.5)	97
18.)	Darstellung eines 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-acetoxy-phosphacyclohexadiens(2.5)	98
19.)	Versuch der Alkylierung von 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadien(2.5)	98

Seite

Literaturverzeichnis 99

Hinweis:

In dieser Arbeit sind die Formeln durchlaufend mit unterstrichenen arabischen Zahlen gekennzeichnet.

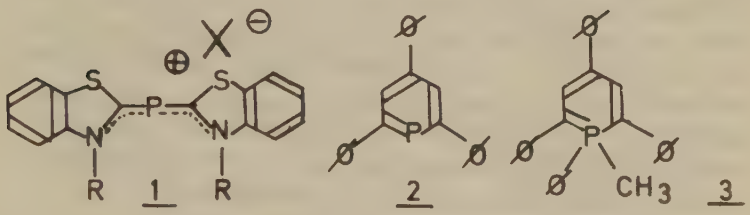
Hochgestellte arabische Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis.

Die H^1-NMR-Werte werden in - δ ppm angegeben.

THEORETISCHER TEIL

I Einleitung und Problemstellung

1964 gelang K.DIMROTH und P.HOFFMANN [1] die Synthese der Phosphamethincyanine (z.B. 1). 1966 stellte G.MÄRKL [2] das 2.4.6-Triphenylphosphorin (2) dar.



Bei den beiden Verbindungsklassen muß erstmals mit der Beteiligung des Phosphors an einem konjugierten Doppelbindungssystem mit p_{π}-p_{π}-Bindungen gerechnet werden. Organische Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 4 und einer p_{π}-d_{π}-Doppelbindung sind hingegen schon länger bekannt [3].

Insbesondere die von G.MÄRKL beschriebenen P-disubstituierten Phosphorine [4,5,6,7] (z.B. 1-Phenyl-1-methyl-2.4.6-triphenylphosphorin (3)) lassen ein solches System vermuten.

K.DIMROTH und Mitarbeiter [8] konnten bei der Oxydation des 2.4.6-Triphenylphosphorins (2) ESR-spektroskopisch ein Radikal mit komplizierter Hyperfeinstruktur nachweisen. In dieser Arbeit soll die Struktur dieses Radikals aufgeklärt und die ESR-Hyperfeinstruktur gedeutet werden.

Bei den Versuchen zur Darstellung des Radikals wird die erste Oxydationsstufe leicht überschritten. Unter besonderen Bedingungen konnte ich einige neuartige heterocyclische Phosphor-Verbindungen einer bisher nicht bekannten Konstitution isolieren. Ihre physikalischen und che-

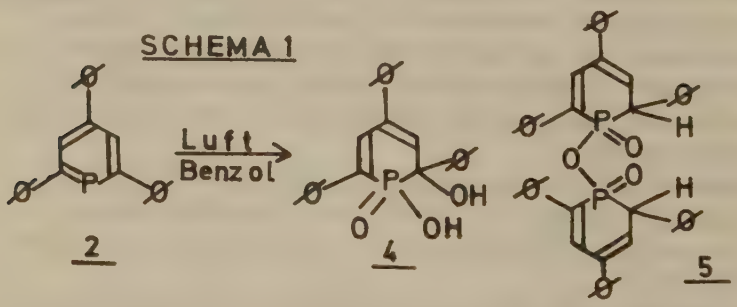
mischen Eigenschaften werden untersucht.
Unabhängig von meiner Arbeit untersuchten K.DIMROTH, K.VOGEL, W.MACH und U.SCHOELER die Oxydation von 2.4.6-Triphenylphosphorin (2) mit Luft [9a] und Perchlorsäure [9a,b] und das allgemeine Oxydationsverhalten des 2.4.6-Tri-t-butylphosphorins [9a,c].

II Einstufenoxydation der 2.4.6-Triarylphosphorine

1. Darstellung von Phosphorinradikalen durch Oxydation

In Lösung werden Phosphorine leicht oxydiert. Wird Luft durch eine Lösung von 2.4.6-Triphenylphosphorin (2) in THF in Gegenwart von katalytischen Mengen Cu-II-acetat geleitet, so lässt sich ESR-spektroskopisch ein Radikal nachweisen. Nach K.VOGEL [9a] wird 2 auch durch Luft in benzolischer Lösung langsam oxydiert. Bei dieser Reaktion lässt sich keine radikalische Zwischenstufe nachweisen. K.VOGEL isolierte die Oxydationsprodukte 4 und 5 (Schema 1).

SCHEMA 1



2 4 5

Zunächst habe ich orientierende Versuche mit einer Reihe von Oxydationsmitteln durchgeführt um herauszufinden, in welchem die Einelektronenabgabe des 2.4.6-Triphenylphosphorins zum Radikal am günstigsten verläuft. Die Tabelle I fasst die Oxydationsmittel zusammen, bei denen sich ESR-spektroskopisch das Radikal nachweisen lässt. Die beste Auflösung der ESR-Hyperfeinstruktur (Hfs) wird erhalten:
a) durch Oxydation von 2 mit einem zehnfachen Überschuss an Pb-IV-benzoat in Benzol,

b) durch Oxydation von 2 mit einer äquimolaren Menge 2.4.6-Triphenylphenol (6) und einem Überschuss an Pb-IV-oxid in Benzol. Im letzteren Fall erreicht man durch Schütteln des abgeschmolzenen ESR-Messröhrchens ein langsames Fortschreiten der heterogenen Reaktion.

T A B E L L E I

Oxydationsmittel	Lösungsmittel
Au-III-chlorid	THF
Hg-II-acetat	THF
Pb-IV-benzoat	Benzol
Pb-IV-oxid/2.4.6-Triphenylphenol (6)	Benzol
2.4.6-Triphenylphenoxyl (7)	Benzol
Tetracyanäthylen	Acetonitril
Tetrachlorbenzochinon	Acetonitril

Bei der Oxydation mit Hg-II oder Pb-IV tritt die maximale Radikalkonzentration erst nach mehreren Stunden auf. Auch bei völligem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss sinkt die Konzentration an Radikal nach Erreichen des Maximalwertes langsam im Laufe einer Woche auf etwa die Hälfte.

Ausser der Elektronenspinresonanz lassen sich keine weiteren spektroskopischen Eigenschaften des Radikals bestimmen, da die Lösung neben dem Radikal stets auch ein sehr komplexes Gemisch von Folgeprodukten der Oxydation enthält.

Nach Abtrennung der Lösungsmittel konnte ich bei der Hg-II- und Pb-IV-Oxydation ein Gemisch des Radikals mit Ausgangs- und Folgeprodukten als festen Rückstand erhalten. Alle Versuche, hieraus das Radikal zu isolieren und zu reinigen, haben jedoch zu keinem Erfolg geführt. Alle Methoden zur Isolierung führen zu einem nicht auftrennbaren Gemisch polarer Oxydationsprodukte. Aus diesem Grund beschränkt sich meine Arbeit vorerst auf die Konstitutionsermittlung des 2.4.6-Triphenylphosphorinradi-

kals durch Interpretation der Hfs in verdünnten Lösungen.

2. ESR-Hfs des 2.4.6-Triphenylphosphorin-Radikals

Zur Theorie der Elektronenspinresonanz sei auf die speziellen Monographien [22] verwiesen.
Bei der Oxydation des 2.4.6-Triphenylphosphorins (2) mit Pb-IV-benzoat in Benzol entsteht ein Radikal, dessen ESR-Spektrum in Abb.1 wiedergegeben ist. Es enthält zwei weit voneinander getrennte Liniengruppen. Jede Gruppe besteht aus ungefähr 140 Linien. Eine klare Aufteilung innerhalb der Liniengruppen lässt sich nicht erkennen, so dass ihre Interpretation ohne zusätzliche Versuche nicht möglich ist.

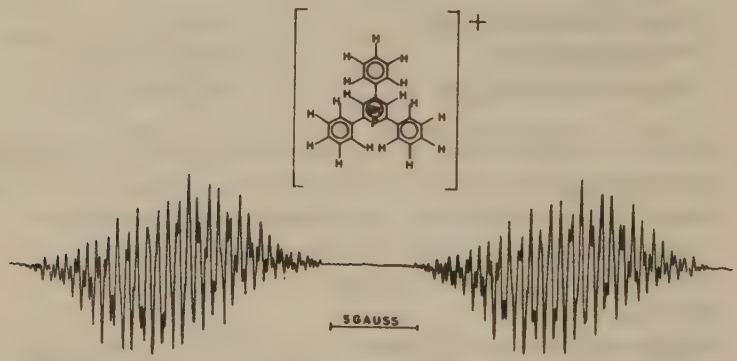


Abb.1: ESR-Spektrum des 2.4.6-Triphenylphosphorin-Radikals (30) in Benzol

Die Linienbreite beträgt 0,08 Gauss. Als Gesamtausdehnung misst man ungefähr 41 Gauss. Die Aufspaltung in die beiden Liniengruppen mit der Kopplungskonstanten a_p=23,2 Gauss wird durch den Kernspin des Phosphors(I=1/2) bewirkt. Diese Zuordnung erfolgt auf Grund der Grösse der Kopplungskonstanten. Die Konstanten aromatischer Protonen liegen fast immer unterhalb 6 Gauss [10]. Für die bisher nur wenig untersuchten phosphorhaltigen organischen Radikale werden

Phosphorkopplungen bis a_p=16,8 Gauss angegeben [11]. Allerdings findet M.BERSOHN für das Triphenylphosphin-Kationradikal [12] nur a_p=2,32 Gauss.
Die weitere Aufspaltung innerhalb der beiden in sich identischen Liniengruppen wird durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den insgesamt 17 Protonen hervorgerufen.
Um das Radikalspektrum deuten zu können, kann man so vorgehen, dass man bestimmte Protonen oder Protonengruppen durch Substituenten ersetzt, deren Kernspin entweder gleich 0 ist oder deren Kopplung so klein ist, dass sie innerhalb der Linienbreite liegt.
Eine spezifische Deuterierung ist in diesem Fall die zweifellos zuverlässigste Methode [13,14], weil hierbei die Elektronenstruktur des Radikals kaum verändert wird. Die magnetischen Eigenschaften des Kerns werden jedoch in günstiger Weise beeinflusst. Der Kernspin des Deuteriums (I=1) bedingt eine Aufspaltung zu drei äquidistanten Linien im Intensitätsverhältnis 1:1:1. Die theoretische Zahl der Linien steigt also durch die Deuteriumkopplungen an. Zugleich aber verringert sich beim Ersatz eines Protons durch ein Deuteron die Grösse der Kopplungskonstanten um den Faktor
$g_N(D)/g_N(H) = 0,8574/5,5854 = 0,1535$ [22].
Meistens kann man nun eine Gliederung in Gruppen erkennen und Kopplungen der im Molekül verbliebenen Protonen zuordnen. In einigen günstigen Fällen werden Deuteriumkopplungen noch aufgelöst [13], bei anderen Radikalen ist die Linienbreite zu gross, so dass nur noch die grösseren Kopplungen bestimmt werden können.
Mit der Methode der spezifirschen Deuterierung wurde auch von K.DIMROTH und A.BERNDT [14] weitgehend die Hfs des 2.4.6-Triphenylphenoxyls (7) geklärt. Hier wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden (Abb.2):

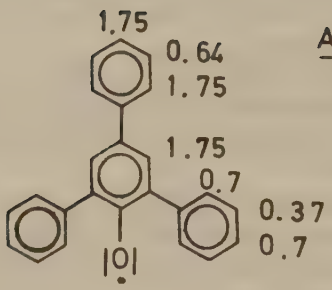


Abb. 2

In Analogie zu den Versuchen am 2.4.6-Triphenylphenoxyl (7) habe ich deuterierte 2.4.6-Triphenylphosphorine dargestellt und diese zum Radikal oxydiert und vermessen.

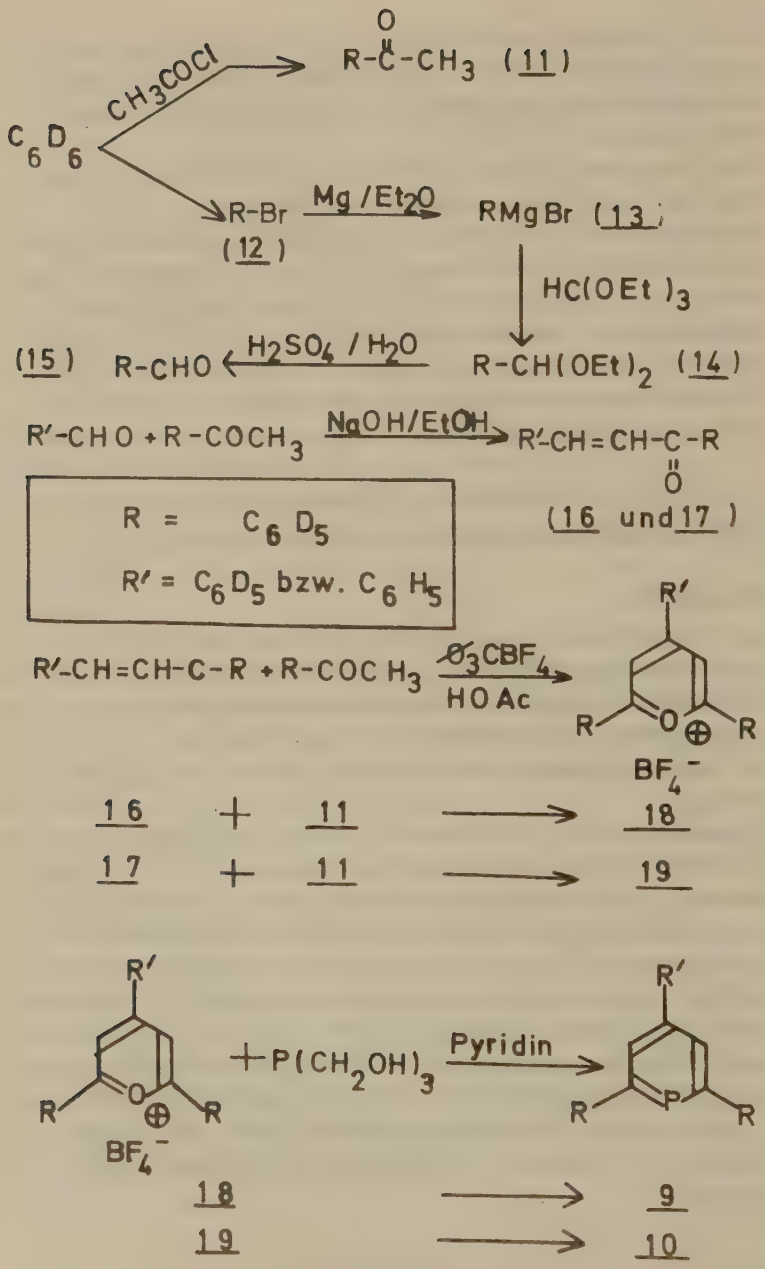
Um die ESR-Spektren zu vereinfachen, werden die Protonen mit kleinen Kopplungskonstanten durch Deuterium substituiert.
Werden alle 15 H-Atome der peripheren Benzolringe durch D-Atome ersetzt, dann sollten nur noch die Kopplungen mit den beiden H-Atomen des zentralen Ringes gefunden werden.
In ähnlicher Weise sollten durch den Ersatz der H-Atome in den Ringen an C_2 und C_6 zusätzlich die Kopplungen mit den H-Atomen an C_4 zu bestimmen sein.
Eine zweite geeignete Methode zur Analyse des ESR-Spektrums besteht in der Substitution spezifischer Stellen der Phenylringe durch t-Butylgruppen. Die Kopplungen der Protonen der t-Butylgruppen sollten so klein sein, dass sie nicht mehr aufgelöst werden. Die Deutung der im Molekül verbliebenen Protonen wird somit erleichtert.
Eine durch den grösseren Raumbedarf der Substituenten bedingte stärkere Verdrillung der Phenylgruppen gegeneinander könnte allerdings geringe Unterschiede zu den mit der ersten Methode bestimmten Kopplungskonstanten des 2.4.6-Triphenylphosphorin-Radikals verursachen.

In der Literatur werden mehrere Fälle beschrieben, bei denen Protonen stärker gegen die Molekülebene der grössten Spindichteverteilung verdrillter Phenylkerne überhaupt nicht koppeln [15].
Eine Folge der Abnahme der Spindichte durch Verdrillung sind auch die kleineren Kopplungskonstanten der Protonen des 2- und 6-Phenylkerne gegenüber denen des weniger verdrillten 4-Phenylkerns bei 2.4.6-Triphenylphenoxyl (7) [14b].
Neben den erwähnten sterischen Effekten sind auch die elektronischen Veränderungen bei den t-butylsubstituierten 2.4.6-Triphenylphosphorinen nicht zu vernachlässigen. Über die Richtung dieser Beeinflussung können jedoch keine Angaben gemacht werden.

3. 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (9) und 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylphosphorin (10)

3.1. Darstellung

Zur Darstellung der deuterierten Phosphorine 9 und 10 wird ein Weg gewählt, bei dem zur Vermeidung eines Deuterium-Wasserstoffaustausches längeres Behandeln mit konzentrierten Säuren oder Basen vermieden wird.
Als Ausgangsprodukt steht Hexadeuterobenzol (C_6D_6) zur Verfügung.
d_5-Acetophenon (11) wird durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mit Acetylchlorid in Dichloräthan gewonnen [16a]. d_5-Brombenzol 12 kann man durch Bromierung von C_6D_6 mit Br_2 [16b] darstellen. Aus 12 wird mit einer GRIGNARD-Reaktion in Diäthyläther [17] d_5-Phenyl-magnesiumbromid (13) gewonnen, das mit Orthoameisensäuretriäthylester $HC(OC_2H_5)_3$ zu einem Acetal (14) reagiert. Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure [17] führt zum d_5-Benzaldehyd (15). Die Benzalacetophenone 16 und 17 werden auf dem üblichen Wege durch Kondensation der Benzaldehyd- mit der Acetophenonkomponenten in wässriger, alkoholischer NaOH-Lösung dargestellt.[18]


C6D6
CH3COCl
R-C(=O)-CH3 (11)
R-Br (12)
Mg / Et2O
RMgBr (13)
HC(OEt)3
R-CH(OEt)2 (14)
H2SO4 / H2O
(15) R-CHO
R'-CHO + R-COCH3
NaOH/EtOH
R'-CH=CH-C(=O)-R
(16 und 17)
R = C6D5
R' = C6D5 bzw. C6H5
R'-CH=CH-C(=O)-R + R-COCH3
Ø3CBF4
HOAc
BF4-
16 + 11 → 18
17 + 11 → 19
+P(CH2OH)3
Pyridin
18 → 9
19 → 10

SCHEMA 2

Im H^1-Spektrum von 16 findet man einen AB-Teil mit einem Dublett bei 7,48 ppm und einem Dublett bei 7,76 ppm mit der Protonenkopplungskonstanten 15,8 Hz. Dieses entspricht olefinisch transständigen Protonen [19]. Im Spektrum von 17 werden diese Dubletts vom Multiplett der Phenylprotonen überlagert.

Die deuterierten Pyryliumsalze 18 und 19 werden aus den entsprechenden Benzalacetophenonen 16 bzw. 17 und d_5-Acetophenon (11) durch Kondensation und Oxydation mit Triphenylcarboniumfluoroborat $Ø_3CBF_4$ in Eisessig gebildet [20].

Aus diesen Pyryliumsalzen konnte F.W.STEUBER [21] durch Kondensation mit NH_3 die entsprechenden Pyridine im Mikromaßstab gewinnen.

Die Synthese des 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorins (9) und des 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylphosphorins (10) gelingt nach der Methode von G.MÄRKL [2] mit Trimethylolphosphin $P(CH_2OH)_3$ in Pyridin. Das H^1-NMR-Spektrum von 9 (Abb.3) zeigt nur ein Dublett bei 8,1 ppm mit J_{P-H}= 6 Hz. Dieses Dublett wird den beiden gleichwertigen meta-Protonen $H_{3,5}$ des Phosphorinringes zugeordnet, deren Absorption durch den Kernspin des Phosphors (I=1/2) zu einem Dublett aufgespalten wird.

Im Spektrum von 10 findet man ein Dublett bei 8,14 ppm (2H;$H_{3,5}$), J_{P-H}= 6 Hz und ein Multiplett bei 7,3 - 7,8 ppm (5H;arom.).

Das 2.4.6-Triphenylphosphorin (2) (Abb.4) zeigt ein Dublett bei 8,14 ppm (2H;$H_{3,5}$), J_{P-H}=6,0 Hz und ein Multiplett bei 7,0 - 7,8 ppm (15H;arom.).

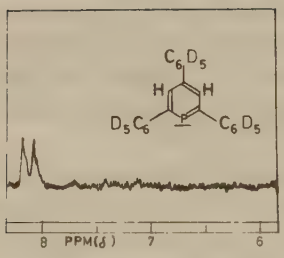


Abb.3: H^1-NMR-Spektrum des 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl) phosphorins (9)

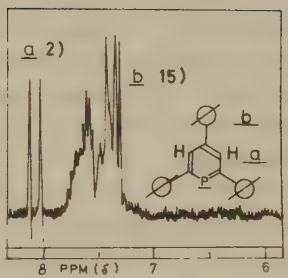


Abb.4: H^1-NMR-Spektrum des 2.4.6-Triphenylphosphorins (2)

3.2. Bestimmung des Deuterierungsgrades des 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorins (9) und des 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylphosphorins (10)

Das Massenspektrum des nichtdeuterierten Phosphorins 2 (Abb.5) zeigt einen hohen Anteil des Molekülions bei m/e=324 (Molekulargewicht 324,37). Die Spektren von 9 (Molekulargewicht 339,49) und 10 (334,45) zeigen Molekülionen bei 339 bzw. 334 und sehr viele Bruchstücke. Diese Spektren können den gewünschten Hinweis auf den Deuteriumgehalt nicht geben.
Dazu [23] ermittelt man massenspektroskopisch die Energie, mit der nur das Molekülion von 2, aber nicht dessen Bruchstücke gebildet werden (13 eV). Neben dem Hauptpeak bei 324 findet man kleinere bei 325 und 326, die von der natürlichen Isotopenzusammensetzung herrühren. Werden 9 und 10 unter gleichen Bedingungen behandelt, so müssen die Peaks unterhalb des Hauptpeaks von Molekülionen geringerdeuterierter Triphenylphosphorine stammen.
In der Tabelle I werden die dabei gefundenen Intensitätsverhältnisse zusammengefaßt.

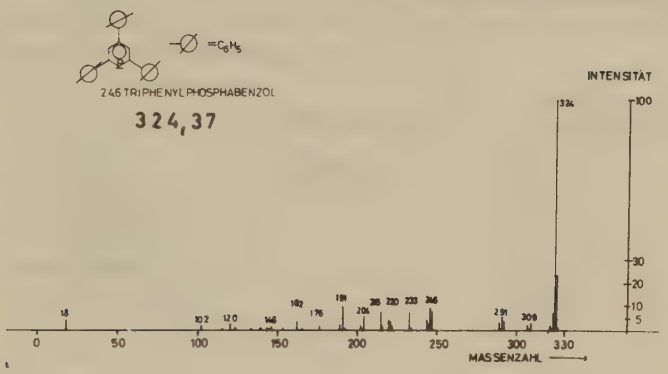


Abb.5: Massenspektrum des 2.4.6-Triphenylphosphorins (2)

T A B E L L E II

Phosphorin	m/e	%
2	324	79
	325	20
	326	1
10	331	0,5
	332	3
	333	23
	334	59
	335	14
	336	0,5
	337	0,5
9	335	0,5
	336	1
	337	3,5
	338	18
	339	61
	340	15
	341	0,5

Unter Berücksichtigung des natürlichen Isotopenverhältnisses ergibt sich:

T A B E L L E III

Phosphorin	D-Atome/Molekül	Anteil/%
10	10	73
	9	25
	8	2
	7	kleiner als 1
9	15	76
	14	19
	13	4
	12	1
	11	kleiner als 1

Ein solcher Deuterierungsgrad reicht für die erforderlichen ESR-Messungen aus.

.3. ESR-Hfs der Radikale aus 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl) phosphorin (9) und 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenyl-phosphorin (10)

Die Phosphorine werden mit Pb-IV-oxid/Triphenylphenol (II,1.) in Benzol oxidiert.

Radikal aus 9: (Abb.6)

Man findet ein Dublett mit einer Phosphorkopplung von a_P= 23,2 Gauss. Jede Hälfte des Dubletts ist wiederum zu einem Triplett mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1 und einer Kopplungskonstanten a_H= 2,45 Gauss aufgespalten. Die Linienbreite beträgt 1,28 Gauss, die Gesamtausdehnung 32,8 Gauss.

Die erhaltenen Tripletts werden nicht durch ein Deuterium hervorgerufen. Dieses würde eine Aufspaltung mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:1 (vgl. II,2.) bedingen.

Die Kopplung a_H lässt sich zwanglos den meta-Protonen des Phosphorinringes zuordnen, die das gefundene Intensitätsverhältnis erwarten lassen. Die Deuteriumkopplung ist nicht mehr aufgelöst.

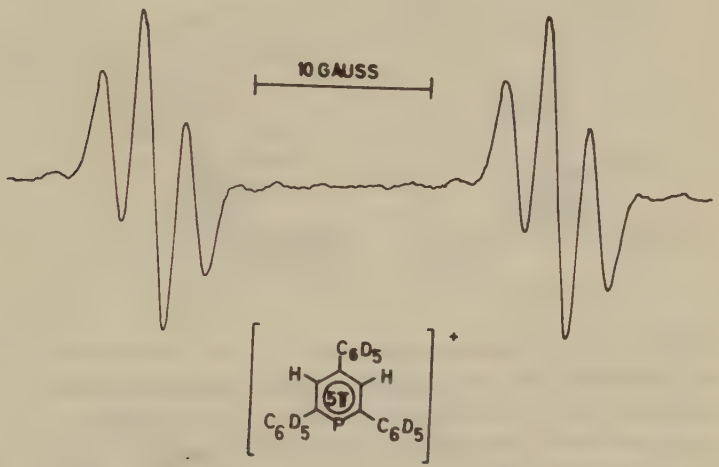
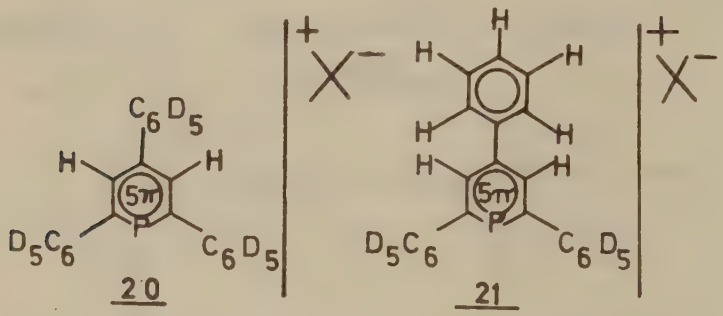


Abb.6: ESR-Spektrum des 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl) phosphorin-Radikal-Kations (20)

Die beiden äquivalenten meta-Protonen beweisen zugleich, dass das Triphenylphosphorin-Gerüst bei der Oxydation erhalten geblieben ist.
Wie hier und bei den ESR-Spektren aller untersuchter 2.4.6-Triphenylphosphorin-Radikal-Kationen gefunden wird, üben die Anionen der Oxydationsmittel keinen Einfluss auf die Kopplungskonstanten aus. Daraus kann man schliessen, dass keine Bindung des Radikals zum Anion vorliegt. Dazu geben K.DIMROTH und Mitarbeiter [8] an, dass auch bei der Oxydation mit O^{17}-2.4.6-Triphenylphenoxyl keine zusätzliche O^{17}-Kopplung gefunden wird.

Die Struktur eines Kationradikals (20) ist somit anzunehmen. Es liegt eine Einstufenoxydation zu dem Phosphorin-Radikal-Kation vor.



20 21

Radikal aus 10: (Abb.7)
Das ESR-Spektrum des Radikal-Kations von 10 zeigt ein Dublett mit der Kopplungskonstanten a_P= 23,6 Gauss. Jedes Dublett ist wiederum in je sechs Linien mit der Kopplungskonstanten a_H= 2,32 Gauss aufgespalten. Das Intensitätsverhältnis beträgt 1,5:4:10:10:4:1,5, die Linienbreite 1,28 Gauss und die Gesamtausdehnung 39 Gauss.

Das erhaltene Sextett kann 5 Protonen mit ähnlichen Kopplungskonstanten zugeordnet werden. Zwei davon wurden oben schon mit 2,45 Gauss als die beiden meta-Protonen des Phosphorinringes erkannt.
In Analogie zu dem 2.4.6-Triphenylphenoxyl 7 (vgl. II,1.) und anderen Radikalen mit Phenylsubstituenten [14,24] werden die drei übrigen Kopplungen dem para-Proton und den beiden ortho-Protonen des 4-Phenylkerns zugeordnet. Ortho- und para-Protonen haben erfahrungsgemäß Kopplungskonstanten ähnlicher Grösse, während die der meta-Protonen nur ungefähr ein Drittel dieses Wertes erreicht.

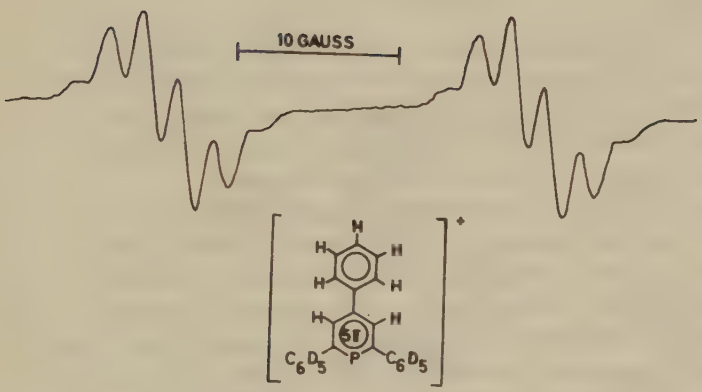


Abb.7: ESR-Spektrum des 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl) phosphorin-Radikal-Kations (21)

Fünf gleichwertige Protonen lassen ein Intensitätsverhältnis von 1:5:10:10:5:1 erwarten, was annähernd mit den gefundenen Werten übereinstimmt.

Die Kopplungskonstante der beiden meta-Protonen muss kleiner als die Linienbreite von 1,28 Gauss sein. In Abb.8 sind die vorläufigen Ergebnisse zusammengefasst.

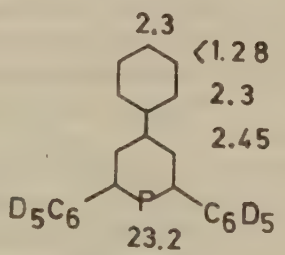
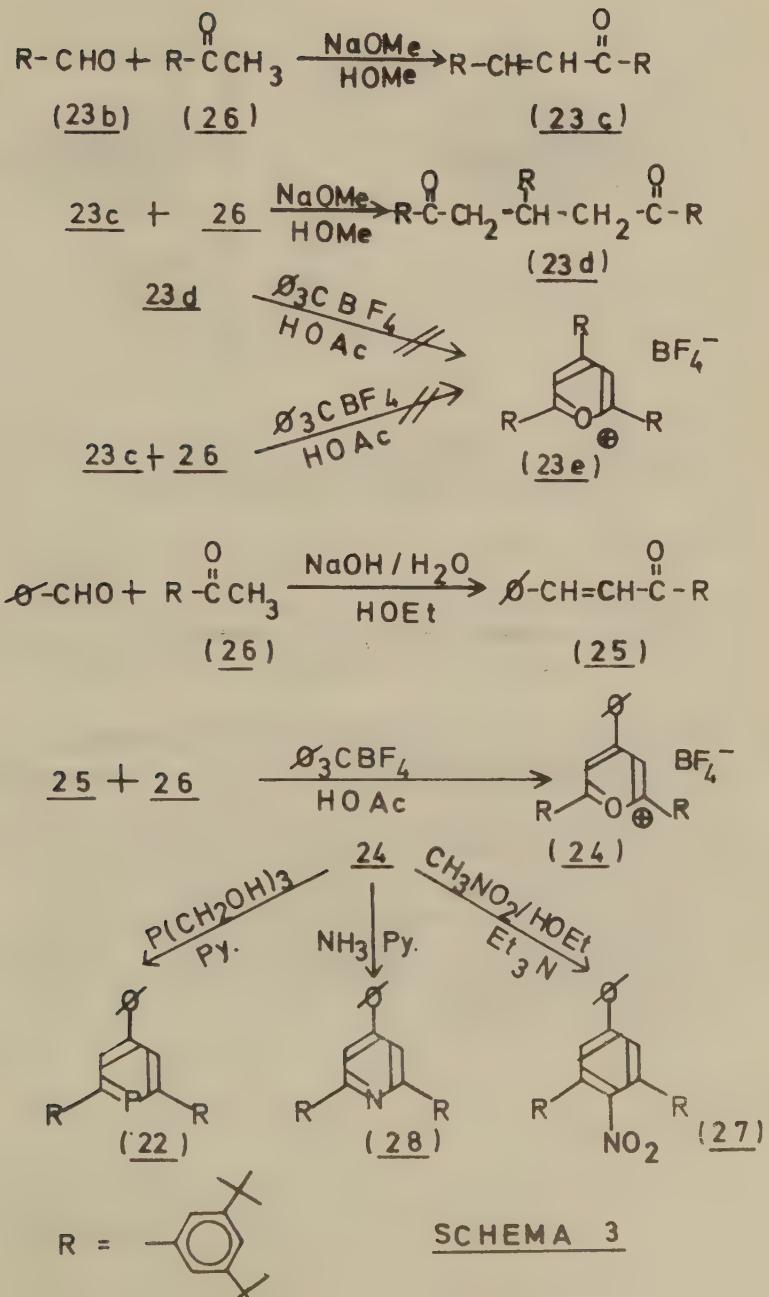


Abb. 8

4. 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylphosphorin (22)

4.1. Darstellung

Um weitere Kopplungskonstanten zu bestimmen, wurde versucht, das 2.4.6-Tris(3.5-di-t-butylphenyl)phosphorin (23) darzustellen, bei dem zu den bekannten Kopplungen nur noch zusätzlich die der sechs ortho- und para-Protonen der Phenylkerne in 2- und 6-Stellung kommen.
Aus dem 3.5-Di-t-butylbenzaldehyd (23b) [25a] und dem 3.5-Di-t-butylacetophenon (26) [25b] erhält man in alkoholischer Na-Methylatlösung das entsprechende Benzalacetophenon 23c. Durch eine MICHAEL-Addition von 23c und 26 wird das Diketon 23d dargestellt. Es gelang nicht, aus 23d und Triphenylcarboniumfluoroborat ($Ø_3CBF_4$) in Eisessig das entsprechende Pyryliumsalz 23e darzustellen. Die direkte Synthese aus 23c und 26 mit $Ø_3CBF_4$ in Eisessig [20] ergab ebenfalls kein Pyryliumsalz 23e.
Dagegen lässt sich das 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylphosphorin (22) leicht über das entsprechende Pyryliumsalz 24 aus dem entsprechenden Benzalacetophenon (25) und 3.5-Di-t-butylacetophenon (26) darstellen. 25 erhält man durch Kondensation von 26 mit Benzaldehyd in alkoholischer, wässriger NaOH-Lösung.
Aus dem Pyryliumsalz 24 wird zu seiner Charakterisierung durch Nitromethankondensation in Äthanol/Triäthylamin das 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylnitrobenzol (27) dargestellt [26].
Ebenfalls gelingt die Kondensation mit NH_3 in Pyridin [27] zum 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylpyridin (28).
Das Massenspektrum des Phosphorins 22 (Abb.9) zeigt einen intensiven Molekülionpeak bei m/e=548 (Molekulargewicht 548,79).


R-CHO + R-C(=O)CH3
NaOMe / HOMe
R-CH=CH-C(=O)-R
(23b) (26) (23c)
23c + 26
NaOMe / HOMe
R-C(=O)-CH2-CH(R)-CH2-C(=O)-R
(23d)
23d
Ø3C BF4 / HOAc
23c + 26
Ø3CBF4 / HOAc
BF4−
(23e)
Ø-CHO + R-C(=O)CH3
NaOH / H2O / HOEt
Ø-CH=CH-C(=O)-R
(26) (25)
25 + 26
Ø3CBF4 / HOAc
BF4−
(24)
24
P(CH2OH)3 / Py.
NH3 / Py.
CH3NO2 / HOEt / Et3N
(22)
(28)
(27)
NO2
R =

SCHEMA 3

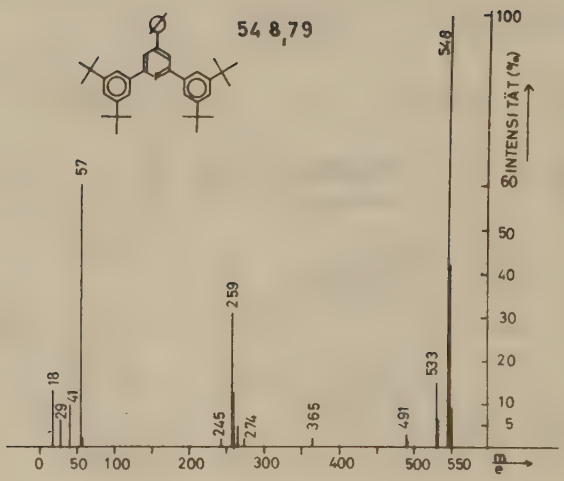


Abb.9: Massenspektrum des 2.6-Bis(3.5-di-t-butyl-phenyl)-4-phenylphosphorins (22)

4.2. ESR-Hfs des 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenyl-phosphorin-Radikal-Kations (29)

Das Phosphorin 22 wird mit Pb-IV-benzoat in Benzol oxydiert. Das ESR-Spektrum des Radikals 29 zeigt ein Dublett mit der Kopplungskonstanten a_p= 23,1 Gauss. Jede Dubletthälfte ist in ungefähr 90 Linien aufgespalten. Die Gesamtausdehnung beträgt etwa 38,9 Gauss, die Linienbreite 0,18 Gauss. Eine charakteristische Gliederung in Gruppen tritt nicht auf.

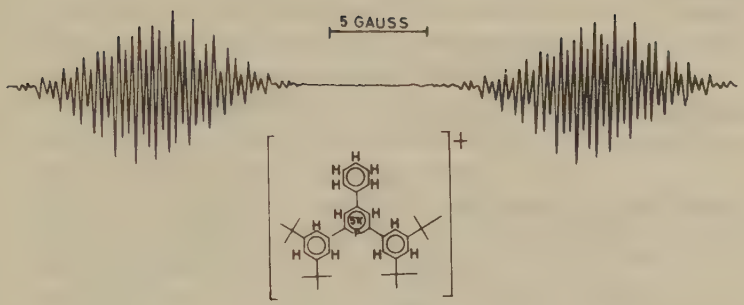


Abb.10: ESR-Spektrum des 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylphosphorin-Radikal-Kations (29)

Es wird versucht, die Kopplungskonstanten mit Hilfe eines Rechenprogrammes zuzuordnen+. In Tabelle IV sind vier Möglichkeiten zusammengefaßt, die eine optimale Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Spektrum ergeben.

T A B E L L E IV

Möglichkeit	Protonenkopplung			Gesamtausdehnung
	a	b	c	$5a+2b+6c+a_p$(exp.)
	Gauss			
A	2,427	0,720	0,337	15,57+23,1=38,67
B	2,087	1,008	0,366	14,66+23,1=37,76
C	2,427	0,370	0,337	14,92+23,1=38,02
D	2,072	0,374	0,705	15,32+23,1=38,42

+Herrn Dr. F.BÄR danke ich für die Ausführungen der Berechnungen.

Dabei wird die Bezeichnung der Protonen wie in Abb.11 vorgenommen.

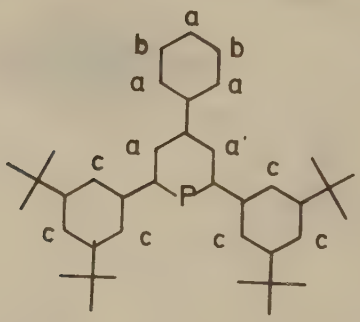


Abb.11

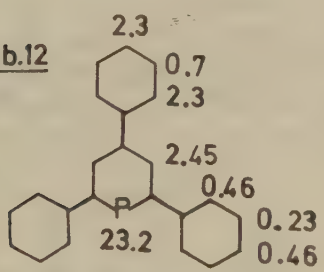
Das berechnete Spektrum A mit der Gesamtausdehnung 15,57 Gauss + a_p (experimentell 23,1 Gauss)= 38,67 Gauss kommt der experimentell gefundenen von 38,9 Gauss (s.o.) am nächsten. Für A spricht ferner das Größenverhältnis der Kopplungskonstanten der ortho- und para-Protonen zu denen der beiden meta-Protonen des 4-Phenylringes, das bei den meisten phenylsubstituierten Radikalen mit 3:1 bis 4:1 angegeben wird [14,24].
Eine eindeutige Bestimmung der Kopplungskonstanten kann allerdings durch die Interpretation der Hfs von 29 noch nicht erbracht werden.

5. Diskussion und Vergleich der durch die verschiedenen Methoden erhaltenen ESR-Kopplungskonstanten

Die für das 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylphosphorin-Radikal-Kation (29) erhaltenen Kopplungskonstanten lassen sich nicht exakt auf das 2.4.6-Triphenylphosphorin-Radikal-Kation (30) übertragen. Mehr als die veränderten sterischen Verhältnisse scheint die durch die t-Butylgruppen bedingte unterschiedliche Elektronenverteilung für die Differenzen verantwortlich (vgl. II,2.).

Man findet im Spektrum von 30 bei einer Linienbreite von 0,08 Gauss einen kleinsten Linienabstand von 0,23 Gauss (vgl. II,2.). Da alle Linien diesen Abstand haben, scheinen alle Kopplungskonstanten zufällig ein ganzzahliges Vielfaches dieses Wertes zu sein. Die mögliche kleinste Kopplung von a_H= 0,23 Gauss sollte den vier meta-Protonen des 2- und 6-Phenylkerns zukommen.
Für die sechs ortho- und para-Protonen der 2- und 6-Phenylkerne ist dann eine Kopplung von a_H= 0,46 Gauss möglich (für 29 wurde 0,337 Gauss berechnet).
Für die beiden meta-Protonen des 4-Phenylkerns ergibt die Berechnung bei 29 a_H= 0,720 Gauss, bei 30 ist eine entsprechende Kopplung a_H= 0,69 Gauss möglich.
Die durch Deuterierung gefundenen Konstanten können als eindeutig angenommen werden. In Abb.12 werden die für das 2.4.6-Triphenylphosphorin-Radikal-Kation vorgeschlagenen Kopplungskonstanten zusammengefasst.

Abb.12



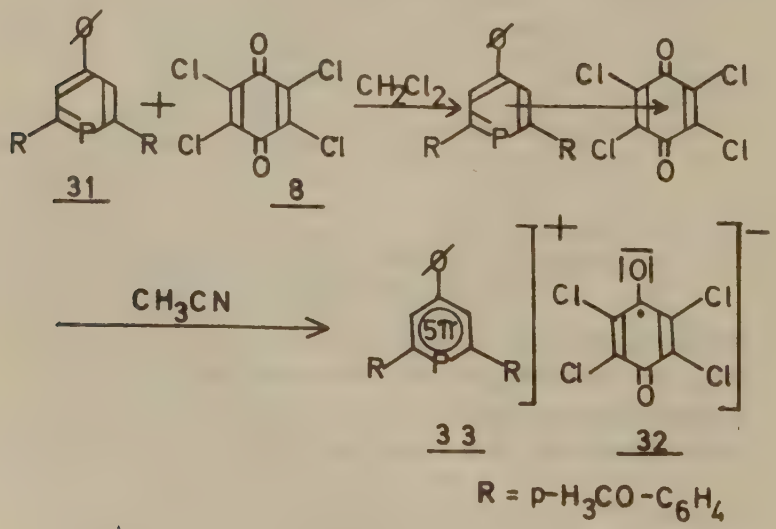
Diese Kopplungen würden eine Gesamtausdehnung von 40,3 Gauss bedingen.
Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 41 Gauss (vgl. II,3.) bestätigt zwar die Grössenordnung der zugeordneten Kopplungen, beweist aber nicht die speziell vorgeschlagenen Konstanten.

Eine Rekonstruktion des Spektrums von 30 mit den Werten der Abb.12 scheint wegen seiner Komplexheit nicht angebracht.

Eine weitergehende Klärung dieses Problems ist mit dem vorliegenden Material noch nicht möglich.

6. Oxydation des 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-phosphorins (31) mit Tetrachlorbenzochinon (8)

Oxydiert man 31 [28] mit 8 in Acetonitril, so lässt sich ESR-spektroskopisch wenige Minuten nach Reaktionsbeginn das charakteristische Phosphorin-Kationradikal-Dublett ohne Hfs nachweisen (a_p= 22,3 Gauss [28]). Außerdem tritt ein scharfes Singulett des bekannten Tetrachlorsemichinonanions (32) [29] auf (Abb.13). Während im Verlauf von einigen Stunden die Konzentration des Radikal-Kations 33 steigt, verbreitert sich das Signal des Radikal-Anions 32 und wird allmählich völlig von der Absorption des Radikal-Kations 33 überlagert.
Das Auftreten der beiden Radikalspezies 32 und 33 nebeneinander spricht für einen Einelektronenübergang (Schema 4) und bestätigt erneut die Struktur des Phosphorinradikals als Radikal-Kation (vgl. II,3.3.).



31 8 33 32

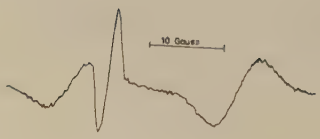


Abb.13: ESR-Spektrum der Reaktionslösung aus 31 und 8 fünf Min. nach Mischung der Komponenten

In unpolaren Lösungsmitteln wie Methylenchlorid wird nur eine wenig intensive Rotfärbung aber keine Reaktion beobachtet. Es scheint vernünftig, dass die Radikalionen über Donor-Acceptor(D-A)-Komplexe gebildet werden. Im Methylenchlorid bleibt die Reaktion bei dem Komplex (D-A) stehen.

$$D + A \rightleftharpoons (D\text{-}A) \rightleftharpoons D^{+} + A^{-}$$

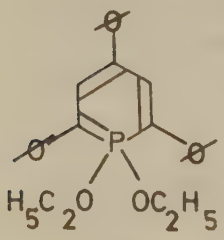
Der wahrscheinlich wichtigste Faktor in der Bildung der freien Radikale ist die Erniedrigung der freien Energie des Radikalionenzustandes durch Solvatation mit dem polaren Lösungsmittel. Ein ähnliches Verhalten findet man auch bei der Reaktion des N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin mit Tetrachlorbenzochinon (8). Während dort in unpolaren Lösungsmitteln nur Donor-Acceptor-Komplexe gebildet werden [30], beobachtet man in polaren das N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin-Radikal-Kation (Wurstersches Blau) und das Semichinonanion 32 nebeneinander [30,31]. Auch hier wird die Absorption des Radikal-Anions einige Stunden nach Reaktionsbeginn völlig von der des Radikal-Kations überlagert.
Es ist möglich, dass das Semichinonanion unter den neutralen Reaktionsbedingungen weniger beständig ist und eventuell unter Aufnahme eines zweiten Elektrons zum Dianion weiterreagiert.

III Zweistufenoxydation der 2.4.6-Triarylphosphorine

1. Darstellung der 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxyphosphorine

Wie während der Versuche zur Radikaldarstellung beobachtet wurde, ist die Radikalstufe instabil. Sie wird unter Bildung eines Gemisches von Oxydationsprodukten durchlaufen. Es wird versucht, die Folgereaktion so zu lenken, dass man zu einem einheitlichen Produkt gelangt.

Die Oxydation von Triphenylphosphorinen mit Hg-II-acetat in Benzol führt zu radikalhaltigen Lösungen. Wird jedoch die Oxydation mit Hg-II-acetat in Äthanol/Benzol durchgeführt, so erhält man sofort nach Reaktionsbeginn unter Abscheidung von metallischem Hg eine stark gelbgrün fluoreszierende Lösung. Die Aufarbeitung ergibt nadelförmige, ebenfalls gelbgrün fluoreszierende Kristalle in einer Ausbeute von 85 % bezogen auf eingesetztes Phosphorin. Hierbei ist die neuartige Verbindung 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorin (34) entstanden. Unter Erhalt des Triphenylphosphorin-Gerüstes sind zwei Äthoxygruppen an den Phosphor gebunden. Dieses wird weiter unten bewiesen.



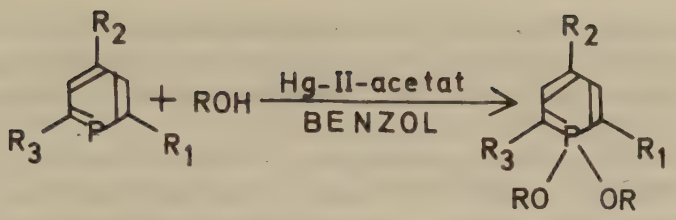
34

Die neue Synthese der bisher unbekannten Verbindungsklasse kann mit einer grösseren Zahl von Alkoholen, Phenolen und Phosphorinen durchgeführt werden.

Während die Reaktion mit Isopropanol noch mit guter Ausbeute gelingt, weicht die Umsetzung mit t-Butanol wahrscheinlich infolge sterischer Behinderung zu einem Gemisch von Produkten aus, die nicht getrennt und identifiziert werden konnten.

Die Übertragung des Syntheseprinzips auf Phenol und Phenolderivate gelingt ohne Schwierigkeiten. Man arbeitet in Benzol mit einem dreifachen Phenolüberschuss.

Ausgehend von den Phosphorinen der Tabelle V werden die in der Tabelle VI zusammengefassten Synthesen ausgeführt.



T A B E L L E V

Phosphorin	R_1=R_3	R_2	Lit.
2	C_6H_5	C_6H_5	2)
31	p-H_3CO-C_6H_4	C_6H_5	28)
35	p-H_3CO-C_6H_4	p-H_3CO-C_6H_4	32)
36	C_6H_5	p-Cl-C_6H_4	21)
9	C_6D_5	C_6D_5	

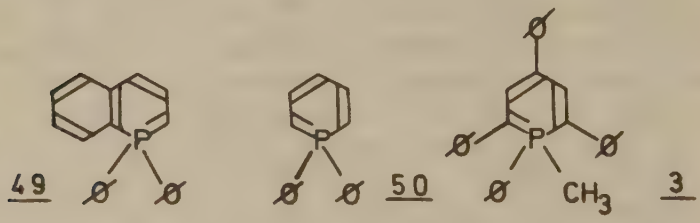
T A B E L L E VI

Phosphorin	2	31	35	36	9
ROH					
R=CH_3	37	38	39	40	41
CD_3					42
C_2H_5	34	56			
i-C_3H_7	55				
$C_2H_2Cl_3$		43			
C_6H_5	44	45			
p-O_2N-C_6H_4		46			
p-Cl-C_6H_4		47			
p-CH_3O-C_6H_4		48			

Dargestellte 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxyphosphorine

Die 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxyphosphorine sind im allgemeinen in Benzol oder Chloroform leicht, in Alkohol oder Petroläther wenig löslich. Sie können aus Methanol/Äthanol bzw. Äthanol/Benzol umkristallisiert werden. Eine erste Reinigung kann säulenchromatographisch über Kieselgel mit

Benzol als Laufmittel vorgenommen werden.
Die Verbindungen sind stabil gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit. Sie fluoreszieren gelbgrün in Substanz und Lösung mit Ausnahme der Nitroverbindung 46.
Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden bisher nicht beschrieben. Sie haben in ihrem Bau Ähnlichkeit mit von G.MÄRKL bearbeiteten 1.1-disubstituierten Phosphorinen 49 [4], 50 [5] und 3 [6,7], bei denen entweder zwei Phenylgruppen oder eine Phenyl- und eine Alkylgruppe an den Phosphor gebunden sind. Diese Verbindungen wurden auf völlig anderen Wegen dargestellt.



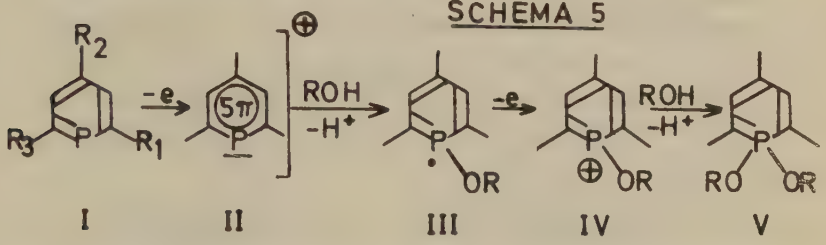
Über die Bindungsverhältnisse der 1.1-disubstituierten Systeme wird unter III,3.1. berichtet.

2. Mechanismus der Alkoxylierungs- und Aroxylierungsreaktion

Werden in absolutem Äthanol Hg-II-acetat und 2.4.6-Triphenylphosphorin (2) gemischt, so lässt sich unmittelbar nach Reaktionsbeginn und Auftreten der Fluoreszenz ESR-spektroskopisch das Phosphorin-Radikal-Kation-Dublett mit a_p= 23,2 Gauss nachweisen.
Besonders günstig verläuft die Reaktion von 2 und Hg-II-acetat mit Phenol oder Trichloräthanol in Benzol. In beiden Fällen lässt sich ESR-spektroskopisch das Radikal-Kation von 2 nachweisen (a_p= 23,2 Gauss). Es zeigt unabhängig von der Phenol- bzw. Trichloräthanolkomponente die gleiche Feinstruktur wie das in Teil II dieser Arbeit auf verschiedenen Wegen dargestellte 2.4.6-Triphenylphosphorin-Radikal-Kation (30).

Es kann angenommen werden, dass auch in allen anderen Fällen die Stufe des Radikal-Kations durchlaufen wird, auf dessen ESR-Hfs die ROH-Komponente keinen Einfluss ausübt. Damit ist die Möglichkeit, dass eine direkte P-O-R-Bindung im beobachteten Radikal entstanden ist, ausgeschlossen. Eine solche Bindung müsste ein Neutralradikal mit veränderten Kopplungskonstanten bilden.

SCHEMA 5

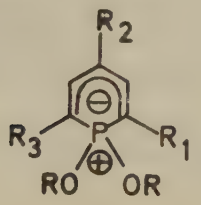


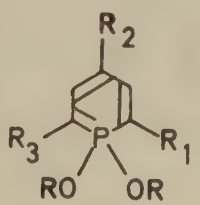
Man kann annehmen, dass das Radikal-Kation II sodann mit ROH zu dem sehr reaktiven Neutralradikal III reagiert, das sich allerdings ESR-spektroskopisch nicht nachweisen lässt. Wahrscheinlich wird es sehr schnell in einer den ersten beiden Schritten analogen Reaktion zum Endprodukt V weiter reagieren (Schema 5).

3. Eigenschaften der 1.1-Dialkoxytriphenylphosphorine und der 1.1-Diaryloxytriphenylphosphorine

3.1. Zur Theorie der Bindungsverhältnisse

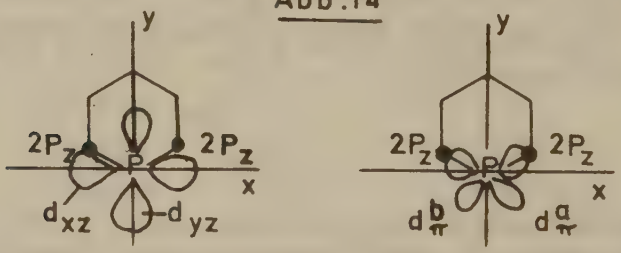
Die 1.1-disubstituierten Phosphorine können formal als Ylide mit vierbindigem, positivem Phosphor und einer delokalisierten, negativen Ladung oder als Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff d_{π}-p_{π}-Bindungen aufgefasst werden.



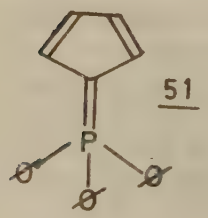


Die Frage des Charakters der d_π-p_π-Bindung wird in der Literatur diskutiert.
Ausgehend von den Berechnungen von M.J.S.DEWAR und W.A. WHITEHEAD [34] zu den Phosphazenen schlägt G.MÄRKL [35] eine Linearkombination der d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale des Phosphors zu den d_π^a und d_π^b-Hybridorbitalen vor (Abb.14). Es können sich d_π-p_π-Bindungen zu den beiden benachbarten C-Atomen ausbilden. Bei diesem Modell wirkt der Phosphor als Konjugationssperre (Isolatorwirkung).

Abb.14



Nach den Berechnungen von D.P.CRAIG und N.L.PADDOCK [36] und S.F.MASON [37] liegt jedoch ein volles aromatisches System vor. Sie fordern für cyclische, konjugierte Moleküle mit d_π-p_π-Bindungen eine Erweiterung der HÜCKEL-Regel. Experimentell lässt sich in unserem Fall nicht zwischen dem DEWAR- und CRAIG-Modell unterscheiden.
Als Vergleichsmaterial mit einem P-C-Doppelbindungsanteil stehen die offenkettigen Ylide zur Verfügung. Für das Cyclopentadienylidentriphenylphosphoran (51) [38] wird z.B. auf Grund von Dipolmomentmessungen (siehe III,3.7.) ungefähr 50% P-C-Doppelbindungscharakter angenommen.



51

Die 1.1-disubstituierten Phosphorine werden also auf ihre Ylid-Ähnlichkeit hin untersucht. Sollten sie die charakteristischen Reaktionen der Ylide nicht geben, so muss mit einem verstärkten mesomeren System gerechnet werden.

Die erwähnten 1.1-Diphenylphosphorine 49 und 50 und die 1-Phenyl-1-alkylphosphorine, z.B. 3 (vgl. III,1.) lassen sich leicht protonieren; sie sind in verdünnter, wässriger HCl löslich. Weitere Hinweise auf ihren Ylid-Charakter werden nicht gegeben.
Das Verhalten der 1.1-Dialkoxy- und der 1.1-Diaryloxyphosphorine wird im Folgenden untersucht werden.

3.2. Massenspektren

Für das 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorin (34) findet man erwartungsgemäß im Massenspektrum einen Molekülionpeak bei m/e=414 (Molekulargew. 414,48) (Abb.15). Das erste Bruchstück tritt mit einer Massendifferenz von 28 bei m/e=386, das nächste wiederum mit der Differenz von 28 bei m/e=358 auf. Das abgespaltene Molekül muss in beiden Fällen Äthylen sein.
Wegen der Neuartigkeit der betrachteten Verbindungsklasse stehen nur entfernt analoge Zerfallsreaktionen als Vergleich zur Verfügung.

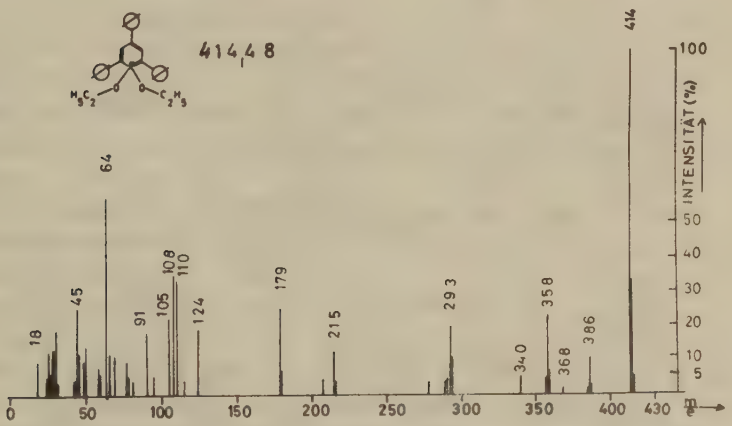
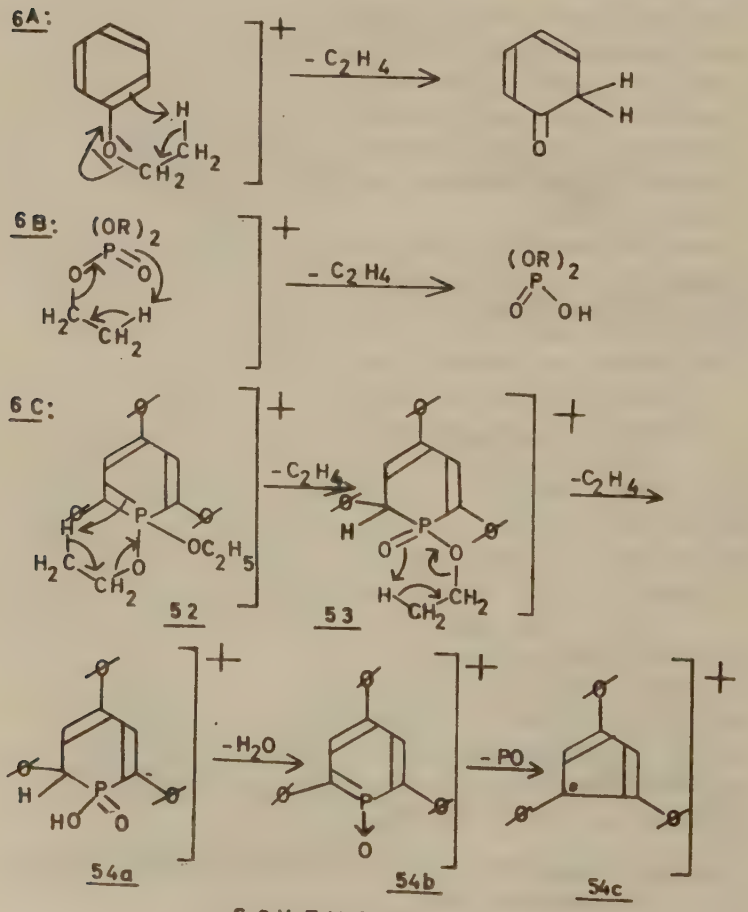


Abb.15: Massenspektrum des 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (34)

Das Molekülion 52 kann nach einer dem Zerfall von Phenyläthyläthern [39] (Schema 6A) ähnlichen Umlagerung über einen Sechsring unter Äthylenabspaltung zunächst den Phosphinsäureester 53 bilden. Hierbei entsteht eine günstige P=O-Bindung. Für einen Zerfall von Estern mit -ständigem Proton sind McLAFFERTY-Umlagerungen bei vielen Verbindungsklassen bekannt [40] (Schema 6B). Unter Abspaltung des zweiten Äthylenmoleküls bildet sich dann die cyclische Phosphinsäure 54a (Schema 6C).



SCHEMA 6

Die Zerfallsreaktion von 53 zu 54a wird durch einen meta-stabilen Peak bei m $=m_2^2/m_1=358^2/386=360$ belegt.
Die beiden Äthylenbruchstücke beweisen zwei Äthylgruppen als Strukturelement von 34.
Aus der Phosphinsäure 54a bildet sich unter Abspaltung von Wasser mit der Massendifferenz 18 das Phosphorinoxid 54b mit m/e=340. Ein meta-stabiler Peak bei $340^2/358=324$ spricht für den Übergang 54a nach 54b.
Unter Abspaltung von PO mit der Massendifferenz 47 kann sich aus dem Phosphorinoxid 54b das Produkt 54c (m/e=293) mit offenkettiger oder cyclischer Struktur bilden.
Eine weitere Interpretation des Spektrums wird nicht vorgenommen.
Durch die gefundenen Zerfallsreaktionen wird die Struktur der neuen Verbindungsklasse als 1.1-Dialkoxy-phosphorin bewiesen.

3.3. H^1-NMR-Spektren

Das H^1-NMR-Spektrum des 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (34) (Abb.17) bestätigt, dass zwei Äthoxygruppen an den Phosphor gebunden sind.
Während die sechs Methylprotonen ein Triplett mit der Kopplungskonstanten J_{H-H}:7,2 Hz ergeben, spalten die vier Methylenprotonen durch Kopplung mit dem Phosphor und den Methylprotonen zu einem Oktett mit J_{POCH}:9,0 Hz und J_{H-H}:7,2 Hz auf.
Kopplungen dieser Größenordnung findet man auch bei dem Triäthylphosphit $P(OCH_2CH_3)_3$ [41]: J_{POCH}:8,0 Hz, J_{POCCH}:0,6 Hz und J_{H-H}:7,1 Hz.
Die Kopplung J_{POCCH} ist in unserem Falle nicht mehr aufgelöst.
Über die chemische Verschiebung der meta-Protonen ($H_{3.5}$) des Phosphorinringes kann keine genaue Aussage gemacht werden. Wie bei allen analogen Derivaten ist nur der bei niedrigerem Feld liegende Teil des erwarteten Dubletts bei 8,32 ppm zu erkennen, während der bei höherem Feld von dem

Multiplett der Phenylprotonen überlagert ist.
Die für die 1.1-disubstituierten Phosphorine charakteristische chem. Verschiebung und H^1-P^{31}-Kopplung der zum Phosphor meta-ständigen Ringprotonen wird unter III,3.4. und III,4.3. bestimmt und diskutiert.

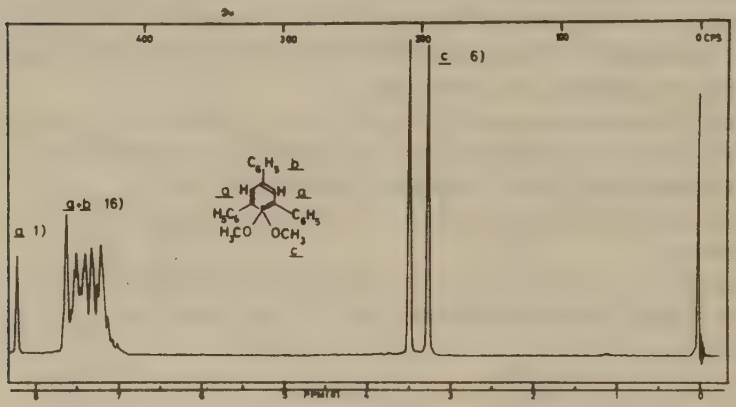


Abb.16: H^1-NMR-Spektrum des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (37) in $CDCl_3$

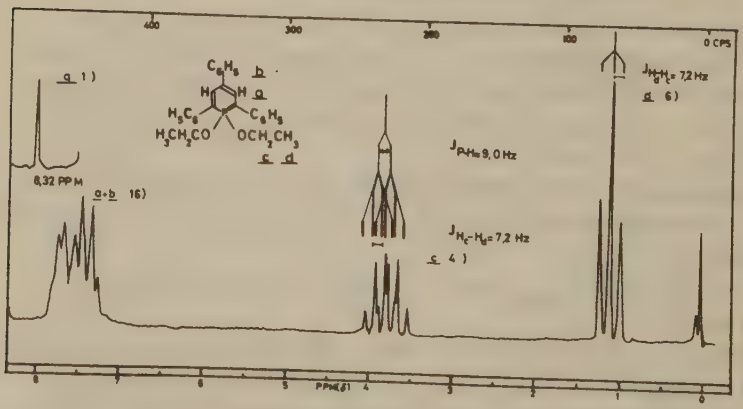


Abb.17: H^1-NMR-Spektrum des 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (34) in $CDCl_3$

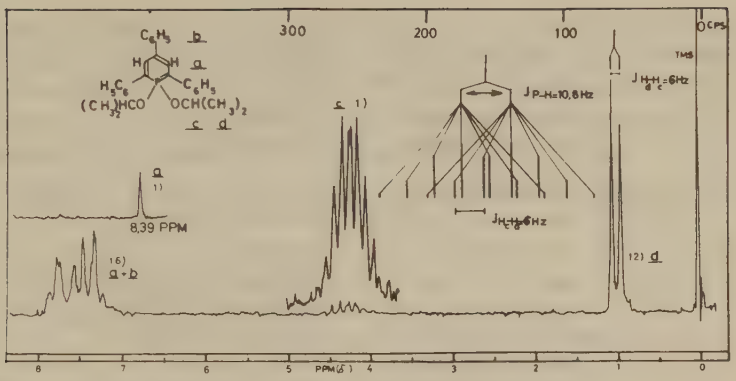


Abb.18: H^1-NMR-Spektrum des 1.1-Diisopropoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (55) in $CDCl_3$

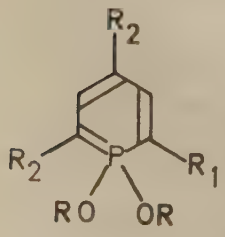
T A B E L L E VIIA

H^1-NMR-Spektren der 1.1-Dialkoxyphosphorine in $CDCl_3$:

37	(s)	8,23 ppm	(1H;$H_{3.5}$)
(Abb.16)	(m)	7,0-7,7 ppm	(16H;15 arom.,1$H_{3.5}$)
	(d)	3,36 ppm	(6H; POCH),J_{P-H}:13,8 Hz
34	(s)	8,32 ppm	(1H;$H_{3.5}$)
(Abb.17)	(m)	7,2-7,8 ppm	(16H;15 arom.,1$H_{3.5}$)
	(o)	3,75 ppm	(4H; POCH),J_{P-H}:9,0 Hz
			J_{H-H}:7,2 Hz
	(t)	1,08 ppm	(6H;POCCH),J_{H-H}:7,2 Hz
55	(s)	8,39 ppm	(1H;$H_{3.5}$)
(Abb.18)	(m)	7,2-8,3 ppm	(16H;15 arom.,1$H_{3.5}$)
	(o)	4,28 ppm	(2H; POCH),J_{P-H}:10,8 Hz
			J_{H-H}: 6,0 Hz
	(d)	1,00 ppm	(12H;POCCH),J_{H-H}:6,0 Hz
40	(s)	8,10 ppm	(1H;$H_{3.5}$)
	(m)	7,0-7,7 ppm	(15H;14 arom.,1$H_{3.5}$)
	(d)	3,34 ppm	(6H; POCH),J_{P-H}:13,5 Hz

38	(s)	8,12 ppm	(1H;$H_{3,5}$)
	(m)	6,8-7,6 ppm	(14H;13 arom.+1$H_{3,5}$)
	(s)	3,76 ppm	(6H;ØOCH)
	(d)	3,39 ppm	(6H;POCH),J_{P-H}:13,5 Hz
56	(s)	8,20 ppm	(1H;$H_{3,5}$)
	(m)	6,8-7,8 ppm	(14H;13 arom.+1$H_{3,5}$)
	(s)	3,83 ppm	(6H;ØOCH)
	(m)	3,74 ppm	(4H;POCH),J_{P-H}: 9,0 Hz
	(t)	1,10 ppm	(6H;POCCH),J_{H-H}:7,0 Hz
43	(s)	8,24 ppm	(1H;$H_{3,5}$)
	(m)	6,8-7,7 ppm	(14H;13 arom.+1$H_{3,5}$)
	(d)	4,17 ppm	(4H;POCH),J_{P-H}:5,5 Hz
	(s)	3,81 ppm	(6H;ØOCH)
39	(s)	8,06 ppm	(1H;1$H_{3,5}$)
	(m)	6,7-7,6 ppm	(13H;12arom.+1$H_{3,5}$)
	(s)	3,74 ppm	(9H;ØOCH)
	(d)	3,38 ppm	(6H;POCH),J_{P-H}:13,5 Hz

Bei der Kopplung der Protonen der Alkoxygruppen mit dem Phosphor überlagern sich sterische und induktive Effekte, so dass entgegen den Ergebnissen von R.C.AXTMANN [42] an Trialkylphosphaten kein allgemeiner Anstieg der Kopplung mit zunehmenden Elektronenzug der Alkylsubstituenten beobachtet wird (Tabelle VIIB).



T A B E L L E VIIB

	R	J_{POCH}		R	J_{POCH}
37	CH_3	13,8 Hz	38	CH_3	13,5 Hz
34	C_2H_5	9,0 Hz	56	C_2H_5	9,0 Hz
55	i-C_2H_7	10,8 Hz	46	$C_2H_2Cl_3$	5,5 Hz
R_1=R_2=R_3=C_6H_5			R_1=R_3=p-H_3CO-C_6H_4 R_2=C_6H_5		

Die 1.1-Diaryloxyphosphorine zeigen wenig charakteristische H^1-NMR-Spektren. Von dem Dublett der Protonen $H_{3.5}$ des zentralen Ringes ist wie bei den 1.1-Dialkoxyphosphorinen nur der Teil bei niedrigem Feld zu erkennen. Die Kopplungskonstante $J_{P-H_{3.5}}$ beträgt auch hier mindestens 30 Hz.
H^1-NMR-Spektren der 1.1-Diaryloxyphosphorine in $CDCl_3$:

T A B E L L E VIIC

44	(s)	8,18 ppm	(1H;$H_{3.5}$)
	(m)	6,5-7,6 ppm	(26H;25 arom.+1$H_{3.5}$)
45	(s)	8,13 ppm	(1H;$H_{3.5}$)
	(m)	6,6-7,7 ppm	(24H;23 arom.+1$H_{3.5}$)
	(s)	3,74 ppm	(6H;ØOCH)
46	(m)	6,7-8,2 ppm	(23H;21 arom.+2$H_{3.5}$)
	(s)	3,78 ppm	(6H;ØOCH)
47	(s)	8,13 ppm	(1H;$H_{3.5}$)
	(m)	6,4-7,7 ppm	(22H;21 arom.+1$H_{3.5}$)
	(s)	3,78 ppm	(6H;ØOCH)

3.4. P^{31}-NMR

Die P^{31}-NMR-Spektren der 1.1-Dialkoxyphosphorine werden in Benzol mit 85%-iger H_3PO_4 als externem Standard gemessen. Sie zeigen chem. Verschiebungen zwischen -58,3 und -65,2 ppm (Tabelle VIII). Die Verschiebungen der ebenfalls angeführten Messungen in Trifluoressigsäure werden unter III,3.9. diskutiert.

T A B E L L E VIII

Substanz	chem.Verschiebung/ppm	
	in Benzol:	in CF_3COOH:
37	-65,2	-62,6
34	-59,3	-58,5
55	-55,7	-54,8
56	-58,8	-59,0
43	-58,3	-64,3

Zum Vergleich werden die P^{31}-chem. Verschiebungen anderer Verbindungsklassen in der Tabelle IX aufgeführt.

T A B E L L E IX

Substanz	chem.Verschiebung/ppm	Lit.
$P(OC_2H_5)_3$	-136	46)
$P(OC_2H_5)_5$	+ 70,9	44)
$P(C_2H_5)_3$	+ 20,4	46)
$P(OCH_3)_4SbCl_6$ (57)	- 51,5	45)
$P\emptyset_3$	+ 5,9	46)
$P\emptyset_4$ Br (58)	- 20,8	46)
Triphenylphosphorin (2)	-178,2	2)
1-Phenyl-1-methyl-2.4.6-triphenylphosphorin (3)	+ 6,5	7)
$\emptyset_3P$=CHCO$\emptyset$ (59)	- 21,6	47)
(viele andere Ylide ähnlich)		

P^{31}-NMR-Verschiebungen gegen 85%-ige H_3PO_4 als Standard.

Die Verschiebung um ungefähr -60 ppm der 1.1-Dialkoxy- gegenüber den 1-Phenyl-1-alkyltriphenylphosphorinen, z.B. 3, lässt sich durch die stärkere Abschirmung des Phosphors bei der P-O-C- gegenüber der P-C-Gruppierung erklären. Dieser Effekt wird beim Übergang von $P(OC_2H_5)_3$ zu $P(C_2H_5)_3$ und von dem Tetramethoxyphosphoniumsalz 57 zum Tetraphenylphosphoniumsalz 58 in der gleichen Richtung beobachtet (Tabelle IX).

Die chem. Verschiebung der 1.1-Dialkoxyphosphorine liegt mit -60 ppm in einem Bereich, wie er auch für die Phosphoniumsalze (z.B. 57 mit -51,5 ppm oder 58 mit -20,8 ppm) und die offenkettigen Ylide (z.B. 59 mit -21,6 ppm) gefunden wird.

Die Ergebnisse erlauben keine genaueren Aussagen über die Ladungsverteilung im zentralen Ring.

Nur in einigen günstigen Fällen ist die Feinstruktur der P^{31}-NMR-Spektren gut aufgelöst, so dass die P^{31}-H^1-Kopplungen bestimmt werden können. Die Kopplung J_{POCH} ergibt ähnliche Werte wie durch H^1-NMR ermittelt wurde. Die Bestimmung der Kopplung $J_{P-H_{3,5}}$ gelingt hier im Gegensatz zum H^1-NMR.

Beim Ausmessen der Spektren müssen allerdings Fehler von ± 1 Hz angenommen werden.

Für 56 erwartet man ein 15-Linienspektrum. Die Kopplung $J_{P-H_{3,5}}$ ergibt ein Triplett. Die vier Methylenprotonen der 1.1-Diäthoxygruppierung spalten jede der drei Linien zu einem Quintett auf.

Tatsächlich findet man wegen einer Überlagerung der drei Quintetts nur ein 11-Linienspektrum mit J_{POCH}:8 Hz (H^1-NMR:9,0 Hz) und $J_{P-H_{3,5}}$:36 Hz (Abb.19). $J_{P-H_{3,5}}$ wird auch unter III,4.3. bestimmt werden.

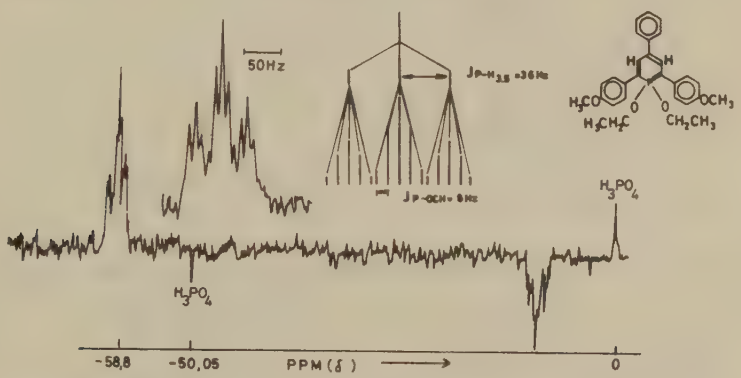


Abb.19: P^{31}-NMR-Spektrum des 1.1-Diäthoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorins (56) in Benzol

Das Spektrum von 55 zeigt die erwarteten neun Linien. Die Kopplung $J_{P-H_{3,5}}$ ergibt ein Triplett ($J_{P-H_{3,5}}$:35 Hz). Die beiden Methinprotonen der 1.1-Diisopropoxygruppierung (J_{POCH}:10 Hz; H^1-NMR:10,8 Hz) spalten zu einem Nonett auf.

3.5. UV- und Fluoreszenzspektren

Die UV-Spektren der 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxy-phosphorine zeigen alle ein breites Maximum um 420 nm und eines im Bereich 280-300 nm, das bei den 1.1-Dialkoxy-phosphorinen aufgespalten ist (Abb.20).
Die meist hellgelben bis gelben Phosphorine haben nur eine kurzwellige Absorption bei 270 nm bis maximal 290 nm[2,28,32].

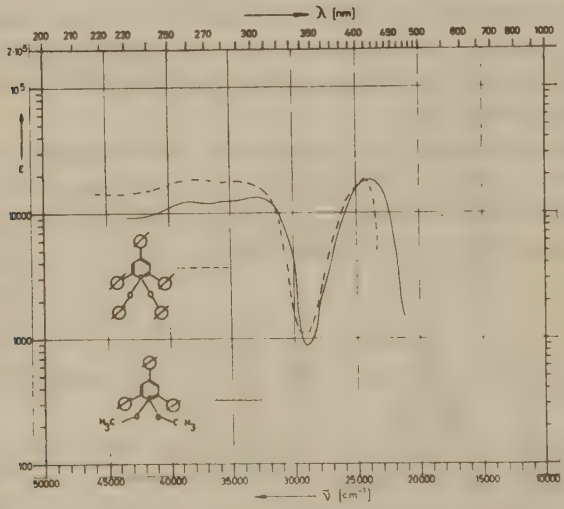


Abb.20: UV-Spektren des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl-phosphorins (37) und des 1.1-Diphenyloxy-2.4.6-triphenylphosphorins (44) in Cyclohexan

Die UV-Daten verschiedener 1.1-disubstituierter Phosphorine sind in der Tabelle X zusammengestellt (Lösungsmittel Cyclohexan).

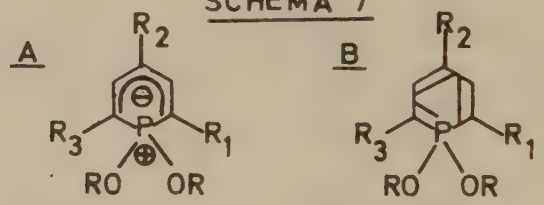
T A B E L L E X

Substanz	λ_{max}/nm	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Substanz	λ_{max}/nm	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
37	420	1,84	44	413	1,80
	307	1,34		290	1,75
	275	1,27		265	1,85
41	419	1,81	45	408	1,74
	305	1,43		289	2,24
	281	1,41		245	1,76
34	423	2,00	46[+]	406	1,67
	310	1,76		288	3,17
	283	1,67			
			47	410	1,07
55	431	2,50		284	1,84
	313	1,71		225	1,40
	282	1,86			
38	413	2,06			
	292	2,12	3 [3)]	518	3,97
	247	1,74	(vgl.	398	3,84
			III,3.1.)	335	4,26
56	419	2,28		229	4,38
	286	1,85		212	4,37
	235	1,31			
43	405	0,70			
	283	1,75			
39	418	2,00	[+]Lösungsmittel Methylen-		
	284	2,82	chlorid		
40	406	1,33			
	310	1,56			
	235	1,93			

Man erkennt, dass mit Zunahme des -I-Effektes von R (siehe Schema 8) und mit Substituenten I.Ordnung in den 2-,4-oder 6-Phenylkernen der Extinktionskoeffizient ε der langwelli-

gen Absorption sinkt und die Bande hypsochrom verschoben wird. Substituenteneinflüsse dieser Art begünstigen die Form B (Schema 7) mit höherem P-C-Doppelbindungsanteil. Durch die entgegengesetzten Substituenteneinflüsse wird die längerwellige, stärker absorbierende Form A bevorzugt. So kann man die langwellige, intensive Absorption des 1.1-Diisopropoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (55) erklären.

SCHEMA 7



Das einzige von mir dargestellte nicht fluoreszierende 1.1-disubstituierte Phosphorinderivat ist die Nitroverbindung 46. Nitrogruppen wirken bekanntlich als Fluoreszenzlöscher[48]. 46 ist in Lösung und Substanz gelb.

Von der Verbindung 56 wurde ein Fluoreszenzspektrum in Methanol aufgenommen+. Es zeigt ein Maximum bei 490 nm. Das UV-Maximum in Methanol liegt bei 412 nm (in Cyclohexan 419 nm).

Die 1-Phenyl-1-alkyl-2.4.6-triphenylphosphorine wie z.B. 3 (vgl. III,1.) sind in Substanz rot und fluoreszieren in Lösung [7].

.6. IR-Spektren in KBr

Die IR-Spektren der 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxyphosphorine in KBr (z.B. Abb.21 und 22) zeigen im Bereich 1440 bis 1610 cm^{-1} fünf intensive Absorptionen (1600,1570,1500, 1480 und 1440 cm^{-1}). Ausserdem findet man bei allen Derivaten Banden bei 1350,1280,1180,1080,1020,930,880,760 und 700 cm^{-1}. Die Absorption bei 1280 cm^{-1} ist sehr breit und meist aufgespalten.

+Ich danke Herrn Dr. H.POMMER, Ludwigshafen, für die Aufnahme des Fluoreszenzspektrums

Eine Ähnlichkeit der Spektren mit denen der 2.4.6-Triarylphosphorine [49] (siehe z.B. 2,Abb.23), des 2.4.6-Triphenylpyridins und des 1.3.5-Triphenylbenzols ist durch die Banden im Bereich 700,760,1490,1580 und 1600 cm^{-1} gegeben.

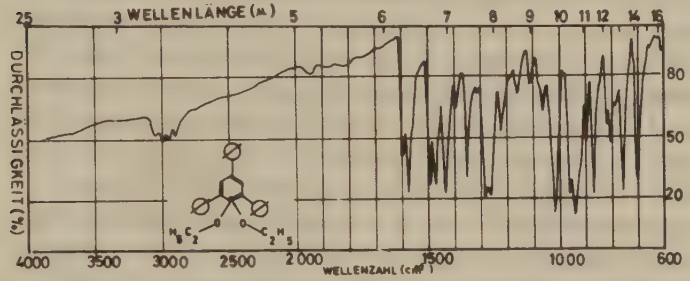


Abb.21: IR-Spektrum des 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (34) in KBr

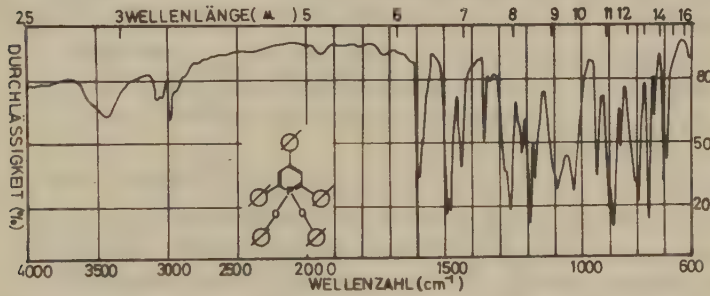


Abb.22: IR-Spektrum des 1.1-Diphenyloxy-2.4.6-triphenylphosphorins (44) in KBr

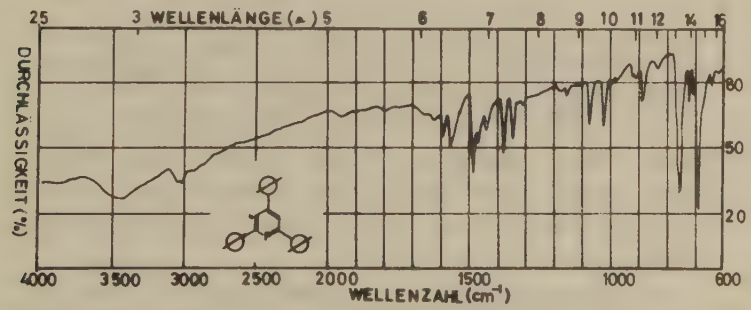


Abb.23: IR-Spektrum des 2.4.6-Triphenylphosphorins (2) in KBr

Die Spektren der 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxyphosphorine unterscheiden sich insbesonders in den Bereichen um 1020 und 1180 cm^{-1}. Für die P-O-$C_{aliph.}$-Valenzschwingungen wird eine sehr intensive, breite Bande von 1008 bis maximal 1040 cm^{-1} und eine schwache Absorption um 1160 cm^{-1} gefunden. Die Zuordnung erfolgt auf Grund der Literaturwerte [50] von 950-1055 cm^{-1} (s) und 1140-1170 cm^{-1} (w). Die P-O-$C_{arom.}$-Valenzschwingung hingegen ergibt eine sehr breite, intensive Absorption zwischen 1163 und maximal 1193 cm^{-1}. Im Bereich um 1030-1038 cm^{-1} erscheint nur eine mittlere bis schwache Bande (Literaturwerte [50]: 1190-1240 (s) und 1030 cm^{-1} (m)). Von Überlagerungen durch andere Schwingungen lassen sich P-O-C-Absorptionen im allgemeinen durch ihre hohe Intensität unterscheiden. Eine Zuordnung zu symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen gelingt selbst bei einfachen Systemen wie $P(OCH_3)_3$ nicht [50].

Bei dem Dimethoxyderivat 37 wird die H-$C_{arom.}$-Valenzschwingung bei 3020 und 3060 cm^{-1} gefunden (vgl. III,4.2.). Die H_3-$C_{aliph.}$-Schwingung erscheint als Dublett bei 2860 und 2960 cm^{-1}.

Zwischen P-C-Doppel- oder Einfachbindungen kann an Hand der IR-Spektren nicht unterschieden werden.

In der Tabelle XI sind die Wellenzahlen in cm^{-1} des 1.1-Diäthoxyderivates 34 (Abb.21) und des 1.1-Diphenyloxyderivates 44 (Abb.22) zusammengefasst.

T A B E L L E XI

34 : 698s,706s,758s,871s,893s,938s,863s,1021s,1063m, 1158w,1123w,1263s,1286s,1353s,1393s,1436s,1473s, 1493s,1573s,1596s,2900w,3000w,2950w und 3080w

44 : 688m, 700s, 738m, 756s, 796-806s, 858m, 886s, 900s, 943s, 1030w, 1088-1058s, 1170s, 1188s, 1220m, 1262-1283ss, 1356m, 1438m, 1480s, 1490s, 1558m, 1591-1598s, 2860w, 2990w

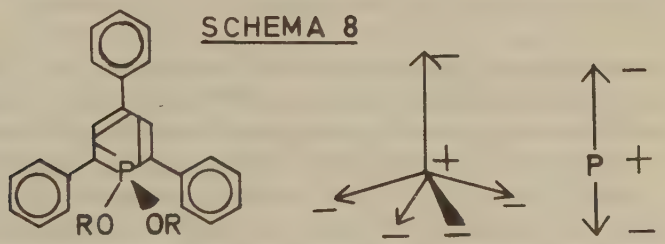
Wellenzahlen in cm^{-1}

3.7. Dipolmomente

Die bisher aufgeführten spektroskopischen Daten beweisen zwar die Struktur dieser neuen Verbindungsklasse, lassen aber keine eindeutigen Schlüsse über deren aromatischen Charakter zu.

Die bekannten offenkettigen Ylide zeigen alle ein hohes Dipolmoment um 5-7 D [43a], das Cyclopentadienylidentriphenylphosphoran (51) [38] z.B. 7,0 D (vgl. III,3.1.). Falls bei den P-disubstituierten Phosphorinen ähnliche Bindungsverhältnisse wie in den Yliden vorliegen, könnte sich die negative Ladung des Carbanions über ein ausgedehntes mesomeres System stabilisieren. In diesem Fall sollte man ein hohes Dipolmoment erwarten. Dem aus den verschiedenen mesomeren Formen resultierenden Moment wirkt allerdings das der beiden an den Phosphor gebundenen Alkoxygruppen entgegen, dessen Grösse nicht bekannt ist (Schema 8).

SCHEMA 8



Messungen des Dipolmoments in Benzol nach der Methode von GUGGENHEIM[+] ergibt für das 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin (37) 1,28 D, für das 2.4.6-Triphenylphosphorin (2) 1,54 D. Die Richtung des Moments wurde von mir bisher noch nicht bestimmt.

[+] Ich danke Herrn Professor Dr. NÖTH für Messung und Diskussion der Dipolmomente.

3.8. Allgemeines chemisches Verhalten

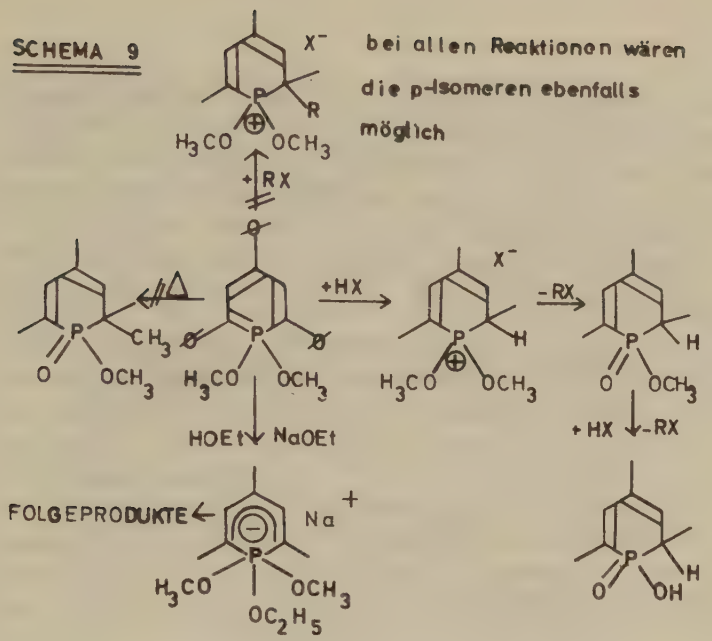
Ylide mit ausreichender Nucleophilie lassen sich im allgemeinen mit Methyljodid oder Triäthyloxoniumtetrafluoroborat alkylieren [43b]. Für viele Ylide wird die Reaktion mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid beschrieben [43c]. Ylide hydrolysieren meist in wässriger alkalischer Lösung [43d] unter Spaltung einer P-C-Bindung.

Bei dem 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin (37) ist dagegen eine Alkylierung, Acetylierung oder Benzoylierung nach den oben angeführten Methoden nicht gelungen. Ich erhalte in jedem Fall das Ausgangsprodukt zurück. Auch gegen äthanolische Na-Äthylatlösung erweist sich 37 als stabil. Erst eine Reaktionszeit von 60 Stunden bei 70°C führt zu einem Gemisch schwer auftrennbarer Produkte. Die Reaktion wurde H^1-NMR-spektroskopisch verfolgt. Ein Austausch einer Methoxy- gegen eine Äthoxygruppe liess sich nicht beobachten. Auch gegen wässrige Alkalilösung ist 37 beständig.

Die geringe Nucleophilie und eine grosse Beständigkeit gegenüber Basen sprechen gegen die Struktur eines Ylids; sie lassen wie auch relativ kleine Dipolmomente (vgl. III, 3.7.) einen stärkeren P-C-Doppelbindungsanteil vermuten. Die Beständigkeit des Cyclopentadienylidentriphenylphosphoran (51) (vgl. III,3.1.) gegen Alkylierung und Acylierung wird von F.RAMIREZ [38] durch die mesomere Ladungsverteilung im Cyclopentadienylrest erklärt. Die Beständigkeit gegen Basen lässt sich aber dadurch nicht deuten.

Wird trockener Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von 37 geleitet, so tritt schnell eine nicht reversible Umsetzung unter Entfärbung ein. Die Reaktion mit starken Säuren führt wahrscheinlich erst zu einer Protonierung des Phosphorinringes (vgl. Reaktion mit starken organischen Säuren, III,5.), dann zu einer Spaltung einer oder beider P-O-Methyl-Bindungen (Schema 9). Die Trennung der ungefähr zehn Reaktionsprodukte gelang mir nicht.

SCHEMA 9



bei allen Reaktionen wären die p-isomeren ebenfalls möglich

Thermisch ist 37 bis 210°C stabil. Eine bei dem Hexafluoro-isopropyliden-trimethoxyphosphoren (60) [51] beobachtete intramolekulare ARBUSOW-Umlagerung (Schema 10) erfolgt unter diesen Bedingungen nicht (vgl. Schema 9). Oberhalb von 210°C zersetzt sich 37 langsam unter Bildung einer Vielzahl nicht näher identifizierter Folgeprodukte.

60 SCHEMA 10

34 oder 37 sind im Gegensatz zu bekannten Yliden in verdünnter, wässriger HCl unlöslich [43e,auch 4-7]. Eine Reaktion ist wie mit mittelstarken organischen Säuren (z.B. Dichloressigsäure) nicht festzustellen. Dagegen lösen sich 34 und 37 unter Entfärbung in Trifluoressigsäure. Hierbei verschwindet die Fluoreszenz. Nach Zugabe von Basen tritt die Fluoreszenz wieder auf.

Die H^1-NMR und UV-Spektren weisen auf neue Verbindungen hin. Das UV-Spektrum der protonierten Form von 34 zeigt, dass das konjugierte System der Ausgangsverbindung aufgehoben ist (Abb.24). Statt der Absorption bei 423, 310 und 283 nm in Cyclohexan (Tabelle X), findet man in einer 2%-igen CF_3COOH-Lösung in Cyclohexan nur einen kurzwelligen Anstieg von 340 ($\varepsilon = 0{,}4 \cdot 10^4$) bis 240 nm ($\varepsilon = 6 \cdot 10^4$).

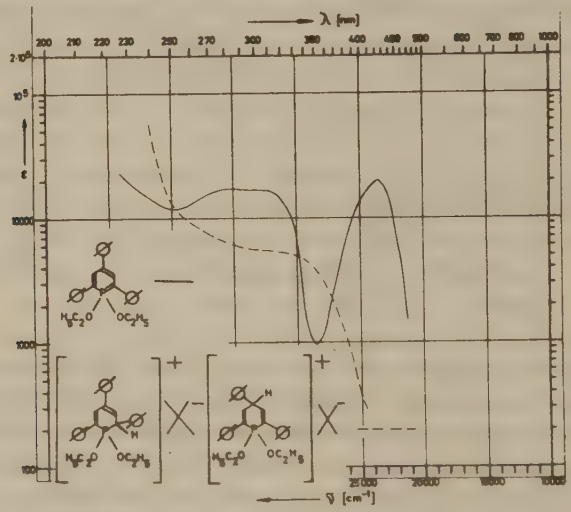


Abb.24: UV-Spektren des 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (34) in Cyclohexan und seiner protonierten Formen in Cyclohexan/CF_3COOH

Eine Protonierung ist in 2- und 4-Stellung des zentralen Ringes möglich (Schema 9).
Erst die H^1-NMR-Spektren deuterierter 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorine in CF_3COOH und CF_3COOD erlauben die Klärung dieses Problems (III,5.).
Eine quantitative Bestimmung der sicher sehr geringen Basizität von 37 habe ich nicht vorgenommen. Man müsste hierbei in nichtwässrigen Medien arbeiten. Die dabei ermittelten relativen Basizitäten dürften aber zur Diskussion

des Bindungszustandes nur wenig beitragen.
Durch Basen lassen sich aus den protonierten Formen von 34 oder 37 die Ausgangsverbindungen in 80 bzw. 85% Ausbeute präparativ zurückerhalten.
Die Reversibilität lässt sich genauer UV-spektroskopisch verfolgen. Eine $3 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung von 34 in Cyclohexan wird hergestellt (vgl. Abb.24). Nach Zugabe von 1 ml CF_3COOH auf 99 ml Lösung wird keine Ausgangsverbindung mehr beobachtet (Abb.24). Nach anschliessender Neutralisation der sauren Lösung mit K-t-Butylat/Butanol wird das UV-Spektrum von 34 mit etwas geringerer Extinktion wiedergefunden. Die Lösung ist nur noch $2{,}91 \cdot 10^{-5}$ molar an 34. 96,8% 34 werden zurückerhalten.
Die protonierte Form ist luftempfindlich. Die Lösungen verfärben sich nach einiger Zeit. So sind die geringen Verluste bei der reversibel gestalteten Reaktion zu erklären. Eine Isolierung der gebildeten Kationen gelingt mir nicht.

3.9. P^{31}-NMR-Spektren der protonierten 1.1-Dialkoxyphosphorine

Die P^{31}-chem. Verschiebungen der protonierten Formen von 34, 37, 43, 55 und 56 werden in CF_3COOH gemessen. Die Werte sind in der Tabelle VIII (III,3.4.) zusammengefasst und denen der Ausgangsverbindungen gegenübergestellt. Protonierung ändert die Verschiebung nur um +2,8 ppm (37) bis -6,0 ppm (43). Die Lösungsmittelabhängigkeit der P^{31}-Verschiebung ist im allgemeinen gering [52], so dass ähnliche Werte der Verschiebung in verschiedenen Lösungsmitteln auch auf ähnliche Strukturen hinweisen. Der Bindungszustand des Phosphors hat sich demnach durch Protonierung kaum geändert, auch in den 1.1-Dialkoxyphosphorinen sollte demnach der Phosphor weitgehend vierbindig mit positiver Ladung vorliegen. Diesem würde ein geringer d_{π}- p_{π}-Doppelbindungsanteil und eine volle mesomeriestabilisierte negative Ladung entsprechen.
Die geringe Basizität (vgl. III,3.8.) und das niedrige Dipolmoment (vgl. III,3.7.) widersprechen diesen Befunden.

Ein geringer Unterschied der P^{31}-chem. Verschiebungen wird auch zwischen den Yliden und ihren protonierten Formen gefunden [43f,47], z.B.:

$$\emptyset_3P = CHCO\emptyset \quad = -21{,}6 \text{ ppm}$$
$$(\emptyset_3P\text{-}CH_2CO\emptyset)^+Cl^- = -16{,}9 \text{ ppm}$$

Die P^{31}-NMR-Ergebnisse stehen bei den untersuchten Yliden nicht mit denen anderer Meßmethoden (UV,IR,Dipolmomente, Basizität und der Beständigkeit im Vergleich zu Stickstoffyliden in Einklang. Für die Ylide muss ein $d_{\pi\pi}$-p_{π}-Doppelbindungsanteil gefordert werden (vgl. III,3.1.) [43f,47]. In Analogie zu den Yliden kann man bei den 1.1-Dialkoxyphosphorinen aus der Ähnlichkeit der chem. Verschiebung der nichtprotonierten und protonierten Form keine zugrunde liegende Betainstruktur beweisen.

4. 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (41) und 1.1-Bis(trideuteriomethoxy)-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (42)

4.1. Darstellung

Die Umsetzung von 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (9) in Methanol/Benzol mit Hg-II-acetat führt zu 41. Wird das Phosphorin 9 und ein fünffacher Überschuss an Tetradeuteriomethanol in Benzol mit Hg-II-acetat behandelt, so erhält man 42.

4.2. IR-Spektren

Für 41 wurde die Deuterierung der Phenylkerne durch eine aufgespaltene IR-Absorption bei 2285 cm^{-1} gegenüber 3020 und 3060 cm^{-1} der nicht deuterierten Verbindung 37 nachgewiesen (Abb.25).

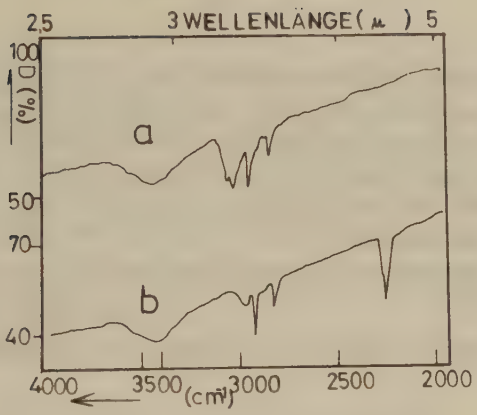


Abb.25: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum a) des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (37) und b) des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl) phosphorins (41) in KBr

Die Verschiebung um 735 bzw. 775 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen entspricht dem erwarteten Verhältnis der Wellenzahlen $\nu_{OD}/\nu_{OH} = 1,58$ [52].
Das Dublett bei 2860 und 2960 cm^{-1} kann den C-H-Valenzschwingungen der Methoxygruppe zugeordnet werden.

4.3. H^1-NMR-Spektren

Das Spektrum von 41 zeigt ein Dublett bei 7,93 ppm (2H; $H_{3,5}$) mit J_{P-H}:36,5 Hz und ein weiteres Dublett bei 3,40 ppm (6H;POCH) mit J_{P-H}:13,5 Hz. Für 42 findet man erwartungsgemäß nur noch ein Dublett bei 7,94 ppm ($2H_{3,5}$) mit J_{P-H}:37 Hz.
Die für die 1.1-Dialkoxyphosphorine angenommene Struktur wird also durch diese Spektren bestätigt, die zwei gleichartige, zum Phosphor meta-ständige Protonen ($H_{3,5}$) zeigen.
Die Größenordnung der durch H^1-NMR ermittelten Kopplung $J_{P-H_{3,5}}$ stimmt mit der durch P^{31}-NMR an 55 und 56 gemessenen überein (35 bzw. 36 Hz, vgl. III,3.4.).
Das 1-Methyl-1-phenyl-2.4.6-triphenylphosphorin (3) [6,7] zeigt das entsprechende Dublett bei 7,42 ppm ($J_{P-H_{3,5}}$=37,5Hz).

Offensichtlich ist die gegenüber dem 2.4.6-Triphenylphosphorin (2) von 6 Hz (vgl. II,4.1.) auf 36,5 Hz gestiegene Kopplung des Phosphors mit den beiden zu ihm meta-ständigen Ringprotonen. Die Lage des Dubletts verschiebt sich nur von 8,14 ppm (2) auf 7,93 ppm (41). Bei 7,43 ppm absorbieren aber schon zum Phosphor vinylständige Protonen der Phosphacyclohexadien(2.5)-Derivate (vgl. IV,2.1.).

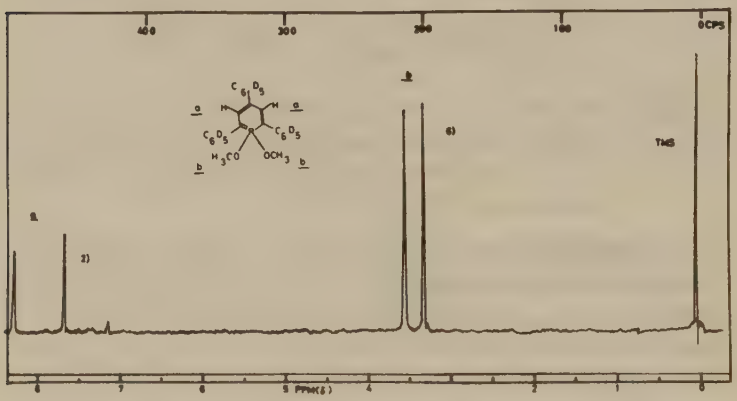


Abb.26: H^1-NMR-Spektrum des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris (pentadeuteriophenyl)phosphorins (41) in $CDCl_3$

Der Unterschied der chem. Verschiebung der Protonen $H_{3.5}$ in diesen unterschiedlichen Bindungssystemen ist also gering. Allerdings scheinen die Protonen der 1.1-disubstituierten Phosphorine den aromatischen Protonen des Phosphorins näher zu stehen als den Vinylprotonen der Phosphacyclohexadien(2.5)-Derivate.

5. Strukturen der protonierten Formen des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (37)

Die UV- und H^1-NMR-Spektren der protonierten 1.1-Dialkoxyphosphorine lassen eine Protonierung am zentralen Ring vermuten.

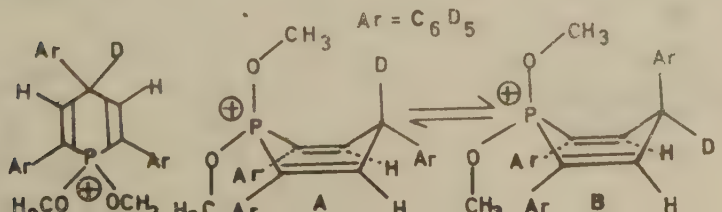
Da im H^1-NMR-Spektrum von 37 in CF_3COOH die Phenylprotonen und die Absorption und Kopplung des eingetretenen Protons die Deutung der Spektren sehr komplizieren, wird die entsprechende deuterierte Verbindung 41 in CF_3COOD zur Klärung dieses Problems herangezogen.

5.1. 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (41) in CF_3COOD

Das H^1-NMR-Spektrum (Abb.27) setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

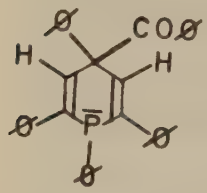
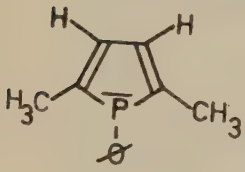
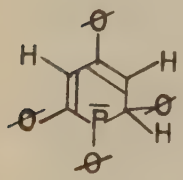
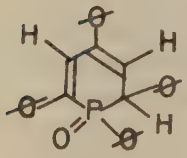
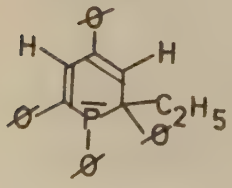
Teil I:	(d) 7,08 ppm	($H_{3,5}$),	J_{P-H}:42,0 Hz
p-Form	(d) 3,52 ppm	(POCH),	J_{P-H}:12,0 Hz
Teil II:	(q) 7,40 ppm	(H_5),	J_{P-H}:44,0 Hz, $J_{H_3-H_5}$:2 Hz
o-Form	(q) 6,11 ppm	(H_3),	J_{P-H}:29,5 Hz, $J_{H_3-H_5}$:2 Hz
	(d) 3,62 ppm	(POCH),	J_{P-H}:11,5 Hz
	(d) 3,17 ppm	(POCH),	J_{P-H}:10,6 Hz

Der Form I entspricht eine Deuteron-Addition in p-Stellung, der Form II eine Addition in o-Stellung. o- und p-deuterierte Form zeigen ein Intensitätsverhältnis von 3/1.
In der p-Form I sind die Vinylprotonen H_3 und H_5 in gleicher chem. Umgebung. Die gefundene Kopplung $J_{PC=CH}$ liegt mit 42 Hz bei einem relativ hohen Wert.
(Einige bekannte P^{31}-H^1-Kopplungen sind in der Tabelle XII zusammengefasst).
Das Dublett der sechs gleichwertigen Methoxyprotonen ist in seiner Lage gegenüber der nichtprotonierten Form 41 um 0,16 ppm nach niedrigem Feld verschoben und J_{POCH} ist um 1,8 Hz gesunken. Durch die Protonierung in p-Stellung muss eine dem Cyclohexadien(1.4) [53] analoge Wannenform entstanden sein.

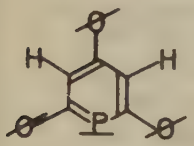
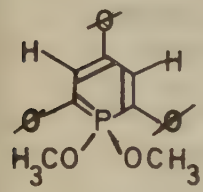
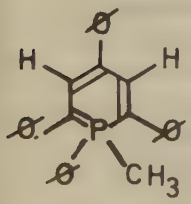
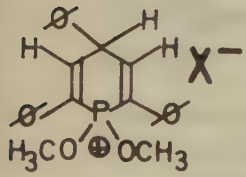
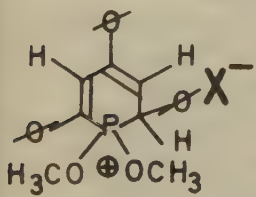
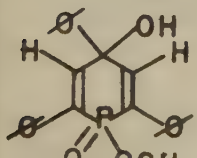


T A B E L L E XII

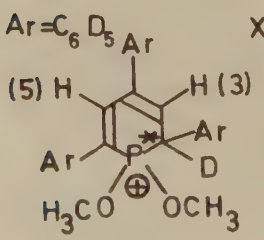
K O P P L U N G S K O N S T A N T E N

Substanz	$J_{P-C=C-H}$ Hz	$J_{P-C-C-H}$ Hz	J_{P-C-H} Hz	$J_{P-O-C-H}$ Hz	Lit.
	8,5				7)
	12				62)
$P(CH{=}CH_2)_3$	13,6		11,7		
$P(CH_2CH_3)_3$		0,5	13,7		
$OP\left[C(CH_3)_3\right]_2F$		19			
		2,5	12,5		7)
		16,5	16,5		6)
		2			7)

K O P P L U N G S K O N S T A N T E N

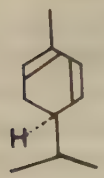
Substanz	$J_{P-C=C-H}$	$J_{P-C-C-H}$	J_{P-C-H}	$J_{P-O-C-H}$	Lit.
	Hz				
	6,0				2)
	36,5			13,8	
	37,5				7)
	42,3			12,0	
	44,0	28,5	24,2	11,0 und 11,2	
	32,0 und 33,0			12,0 und 10,0	

Hierbei ist die Verlängerung der P-C- gegenüber der C-C-Einfachbindung [54] um 0,33 Å zu beachten.
Die beiden Stereoisomeren A und B sind möglich und können durch Umklappen ineinander übergeführt werden.
Während in beiden Formen die axiale (a) Methoxygruppe frei rotierbar ist, wird die equatoriale (e) durch die Phenylkerne in 2- und 6-Stellung sterisch behindert. Eine Änderung der chem. Verschiebung infolge der Anisotropie der Phenylkerne sollte festzustellen sein. Es wird jedoch für die Protonen der beiden Methoxygruppen bei Raumtemperatur nur ein Dublett gefunden.
Das Spektrum der o-Form II zeigt ein Quartett für das zum Phosphor vinylständige Proton H_5. Die Kopplung J_{P-H_5} ist mit 44,0 Hz nur wenig grösser als $J_{P-H_{3,5}}$ der p-Form (42,0 Hz). Die Protonenkopplung zum allylständigen Proton H_3, $J_{H_{3,5}}$, liegt mit 2 Hz im Bereich der Literaturwerte [19b].
Das Proton H_3 wird durch P und H_5 ebenfalls zu einem Quartett aufgespalten. J_{P-H_3} über P-C-C-H-Einfachbindungen beträgt 29,2 Hz und liegt bedeutend höher als bekannte Werte der Literatur (Tabelle XII). Die Protonenkopplung $J_{H_3-H_5}$ von 2 Hz entspricht der bei dem Proton H_5 gefundenen.
Im Bereich der Methoxyprotonen findet man für die o-Form zwei Dublette mit dem Intensitätsverhältnis 1:1 und J_{POCH} 11,5 bzw. 10,6 Hz.
Die Zuordnung der Absorptionen der Methoxyprotonen zur o- und p-Form ergibt sich aus ihrem relativen Intensitätsverhältnis zu dem der entsprechenden Ringprotonen.

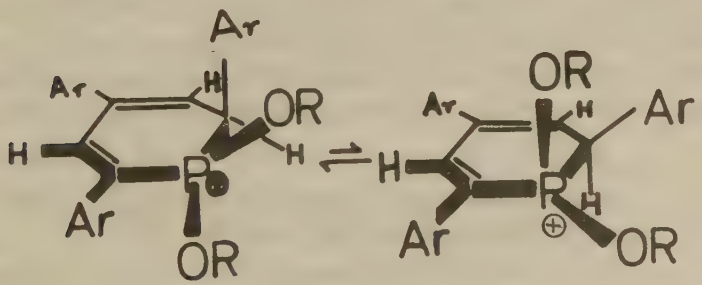


Durch die Addition des Deuterons ist in 2- bzw. 6-Stellung ein asymmetrisches Zentrum geschaffen worden.
Da Konformationsbestimmungen an Phosphacyclohexadiensystemen bisher nicht vorliegen, wird auf Untersuchungen an Cyclohexadien(1.3)-derivaten zurückgegriffen.

Die einzigen verfügbaren Ergebnisse sind die Rotationsdispersionsmessungen an 1-Isopropyl-4-methyl-cyclohexadien(2.4) [55]. Sie ergaben eine "Halbsesselform" mit um 17,5° gegeneinander verdrillten Doppelbindungen. Die Isopropylgruppe bevorzugt die axiale Stellung.



Am Molekülmodell des zu untersuchenden Phosphacyclohexadiens erkennt man, dass diese "Halbsesselform" um die P-C-Einfachbindung umklappen kann, so dass theoretisch für jedes Stereoisomere zwei Formen möglich sind, IIA, IIB und IIX, IIY. Dabei sind IIA, IIX und IIB, IIY die entsprechenden Spiegelbilder. Da Stereoisomere identische H^1-NMR-Spektren liefern, werden nur die Konformationen IIA und IIB diskutiert.



Die bei dem 1-Isopropyl-4-methyl-cyclohexadien(2.4) bevorzugte axiale Stellung des sterisch anspruchsvolleren Substituenten wird auch für das betrachtete Phosphacyclohexadien(3.5) angenommen. Die (a)-2-Phenylgruppe in IIA ist gegenüber der (e)-2-Phenylgruppe in IIB sterisch begünstigt. In IIB tritt eine starke sterische Hinderung zwischen den beiden Methoxygruppen und dem (e)-2-Phenylkern sowie zwischen dem (e)-2-Phenylkern und dem benachbarten Proton H_3 auf.

In IIA ist hingegen die (a)-Methoxygruppe frei beweglich. Nur die (e)-Methoxygruppe und der (a)-2-Phenylkern behindern sich sterisch.
Die beiden Methoxygruppen befinden sich also in unterschiedlicher chem. Umgebung. Die sich daraus ergebenden zwei Dubletts bei unterschiedlicher chem. Verschiebung werden bei Raumtemperatur im H^1-NMR-Spektrum gefunden.

.2. 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (41) in CF_3COOH

Wird 41 mit CF_3COOH protoniert, so kompliziert sich das H^1-NMR-Spektrum (Abb.28) durch Absorption und Kopplung des in o- und p-Stellung addierten Protons.
Dieses Spektrum lässt sich wiederum in zwei Teile aufgliedern.

Teil I: (q) 7,10 ppm ($H_{3.5}$), J_{P-H}:42,8 Hz, $J_{H_{3.5}-H_4}$:4,0 Hz

p-Form (d) 3,52 ppm (POCH), J_{P-H}:12,2 Hz

Teil II: (q) 7,43 ppm (H_5), J_{P-H}:43,6 Hz, $J_{H_3-H_5}$: 1,6 Hz

o-Form (o) 6,15 ppm (H_3), J_{P-H}:29,2 Hz, $J_{H_3-H_5}$: 1,6 Hz
$J_{H_3-H_2}$: 5 Hz

(q) 4,50 ppm (H_2), J_{P-H}:23,9 Hz, $J_{H_2-H_3}$: 5 Hz

(d) 3,67 ppm (POCH), J_{P-H}:11,5 Hz

(d) 3,18 ppm (POCH), J_{P-H}:11,0 Hz

Das o/p-Verhältnis beträgt auch hier ungefähr 3/1. Im Spektrumanteil II erkennt man das in o-Stellung eingetretene Proton H_2. Es koppelt mit dem Phosphor und dem benachbarten Proton H_3. Durch die Protonenkopplung J_{H2-H3} wird die unter IV,5.1. getroffene Zuordnung der chem. Verschiebung der Protonen H_5 und H_3 bestätigt. Die P^{31}-H^1-Kopplung ist mit 23,9 Hz grösser als bei bekannten offenkettigen Verbindungen (Tabelle XII).

Das Dublett der beiden Methoxygruppen wird wie unter IV,5.1. erklärt.
Das in p-Stellung addierte Proton H_4 (Form I) koppelt zwar mit den Protonen $H_{3.5}$ in einer erwarteten Größe ($J_{H_4-H_{3.5}}$:4,0 Hz), wird aber im Spektrum selbst überlagert.

5.3. 1.1-Bis(trideuteriomethoxy)-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin (42) in CF_3COOH

Das H^1-NMR-Spektrum von 42 in CF_3COOH (Abb.29) zeigt, daß die Absorption des Protons H_4 nicht von den Signalen der Methoxyprotonen überlagert wird. Es beweist gleichzeitig, dass alle drei Dubletts im Bereich 3,1-3,7 ppm der protonierten Formen von 37 und 41 durch Methoxyprotonen hervorgerufen werden.

5.4. 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin (37) in CF_3COOH

Das H^1-NMR-Spektrum von 37 in CF_3COOH (Abb.30) wird mit den oben gewonnenen Ergebnissen einwandfrei gedeutet. Man kann folgende Zuordnungen treffen:

Teil I: (q) 7,13 ppm ($H_{3.5}$), J_{P-H}:42,3 Hz, $J_{H_{3.5}-H_4}$:3,6Hz
p-Form (m) 6,8-7,2 ppm (arom.)
(d) 3,54 ppm (POCH), J_{P-H}:12,0 Hz

Teil II: (d) Hälfte eines Quartetts,
7,80 ppm (H_5), $J_{H_3-H_5}$:1,8 Hz
o-Form (m) 6,8-7,2 ppm (arom.)
(o) 6,15 ppm (H_3), J_{P-H}:28,5 Hz, $J_{H_3-H_5}$:1,8 Hz
$J_{H_3-H_2}$:4,3 Hz
(q) 4,55 ppm (H_2), J_{P-H}:24,2 Hz, $J_{H_2-H_3}$:4,3 Hz
(d) 3,66 ppm (POCH), J_{P-H}:11,0 Hz
(d) 3,22 ppm (POCH), J_{P-H}:11,2 Hz

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß durch mittelstarke Säuren eine reversible Protonierung in o- und p-Stellung im Verhältnis von ungefähr 3/1 eintritt (starke und schwache Säuren vgl. III,3.8.).
Die Basizität von Triphenylphosphorinen ist geringer. Eine entsprechende Protonierung ist nicht festzustellen.
Über eine reversible Protonierung der 1.1-Diphenylphosphorine 49 und 50 und der 1-Phenyl-1-alkylphosphorine z.B. 3 (vgl. III,1.) wird von G.MÄRKL ohne genaue Angaben berichtet.

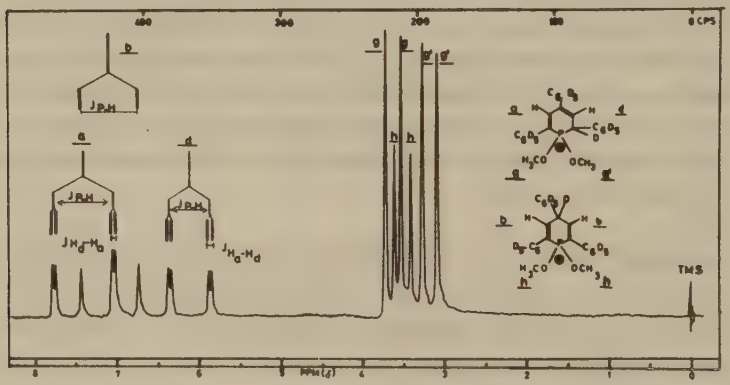


Abb.27: H^1-NMR-Spektrum des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorins (41) in CF_3COOD

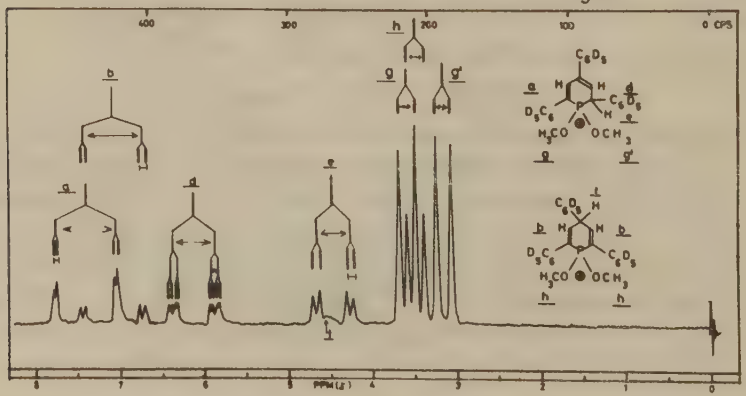


Abb.28: H^1-NMR-Spektrum des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorins (41) in CF_3COOH

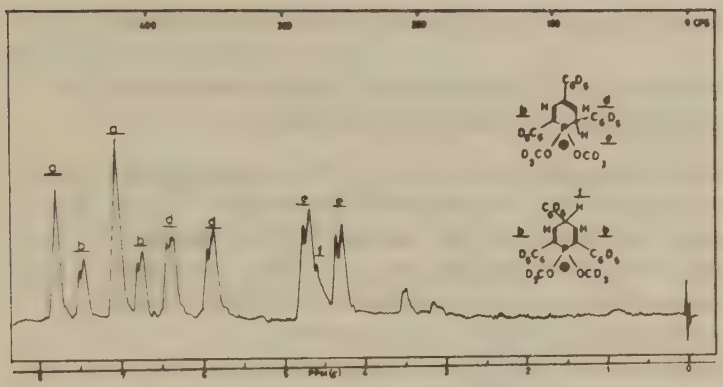


Abb.29: H^1-NMR-Spektrum des 1.1-Bis(trideuteriomethoxy)-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorins (42) in CF_3COOH

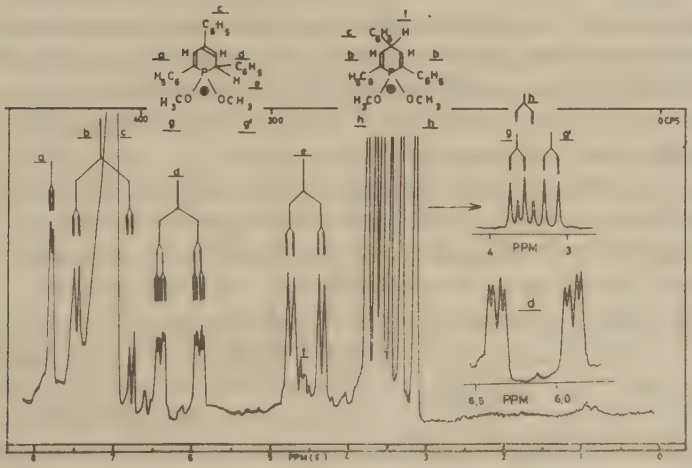
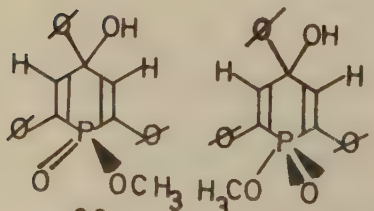


Abb.30: H^1-NMR-Spektrum des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (37) in CF_3COOH

V Vierstufenoxydation der 2.4.6-Triarylphosphorine

1. Darstellung und Isolierung der Oxydationsprodukte des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins (37)

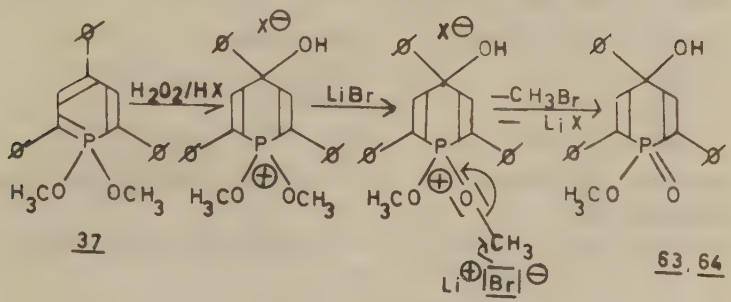
Oxydationsreaktionen arylierter Phosphorine führen meist zu einer Vielzahl von Oxydationsprodukten [9]. Die Versuche der Isolierung des Radikal-Kations waren z.T. an diesem Verhalten gescheitert (vgl. II). Wenn aber eine saubere Zweistufenoxydationsform vorliegt, lassen sich die Verhältnisse günstiger gestalten.
Die Behandlung von 37 mit einem Überschuss LiBr und H_2O_2 in 1.2-Dimethoxyäthan/Eisessig 50/2 verschwindet die Fluoreszenz. Bei der Reaktionstemperatur 20-25° wird eine Gasentwicklung beobachtet. Das Gas lässt sich in einer Kühlfalle auffangen. Nach Zersetzung mit Äthanolamin [56a] wird Bromid nach VOLLHARDT [56b] zu 5,8% d.Th. (bezogen auf eingesetztes 37) bestimmt. Das Gas erweist sich demnach als Methylbromid, was nach dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus (Schema 10) verständlich ist. Das Methylbromid löst sich bei der Reaktionstemperatur in Dimethoxyäthan und wird deshalb bei der quantitativen Bestimmung nur teilweise erfasst.
Aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte lassen sich die beiden isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxyphosphacyclohexadiene(2.5) 63 und 64 säulenchromatographisch (Kieselgel; Benzol/Essigester 4/1) als farblose Kristalle in zusammen 19,2% d.Th. abtrennen.



63 64

Das Isomere 63 ist in Essigester schwerer löslich als 64. Dadurch gelingt eine weitgehende Trennung. Nach Umkristallisation aus Essigester erhält man sauberes 63. 64 ist auch nach erneuter Säulenchromatographie und mehrmaligem Umkristallisieren nicht völlig

von 63 zu reinigen. Für die Reaktion wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen:



Spaltungen von PO-Alkyl-Bindungen durch Lithiumhalogenide werden von N.ARNAN [57] beschrieben.
Die Beteiligung von Bromid an der Reaktion wird in unserem Falle durch den schon oben erwähnten Nachweis von Methylbromid bestätigt.
Mit dem weniger nucleophilen Chlorid (LiCl) tritt unter gleichen Bedingungen keine Umsetzung auf. Sowohl LiBr, H_2O_2 und schwache Säuren sind zur Bildung von 63 und 64 notwendig.
Die Struktur der anderen Reaktionsprodukte konnte nicht geklärt werden. Ihre Auftrennung gelingt nicht. Ihr Verhalten gegen CF_3COOH (Blaufärbung, vgl. IV,4.) spricht dafür, dass es sich um Phosphacyclohexadien(3.5)-Derivate handelt.

2. Eigenschaften der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 63 und 64

2.1. H^1-NMR-Spektren

Die Spektren von 63 und 64 werden in d_6-DMSO aufgenommen. Sie zeigen folgende Absorptionen (Abb.31 und 32):

63	(m)	6,8-7,3 ppm	(15H;arom.)
	(d)	6,35 ppm	(2H;$H_{3,5}$), J_{P-H}: 32 Hz
	(s)	6,37 ppm	(1H;COH)
	(d)	3,16 ppm	(3H;POCH), J_{P-H}: 12 Hz

Die Bande bei 6,37 ppm (c in Abb.31) verschwindet völlig nach kurzem Schütteln und Erhitzen mit D_2O. Sie kann somit einer OH-Funktion zugeordnet werden.

64	(m)	6,8-7,3 ppm	(15H;arom.)
	(d)	6,31 ppm	(2H;$H_{3,5}$), J_{P-H}: 33 Hz
	(s)	6,40 ppm	(1H;COH)
	(d)	3,24 ppm	(3H;POCH), J_{P-H}: 10,9 Hz

Die Bande bei 6,40 ppm (f in Abb.32) verschwindet ebenfalls völlig mit D_2O.

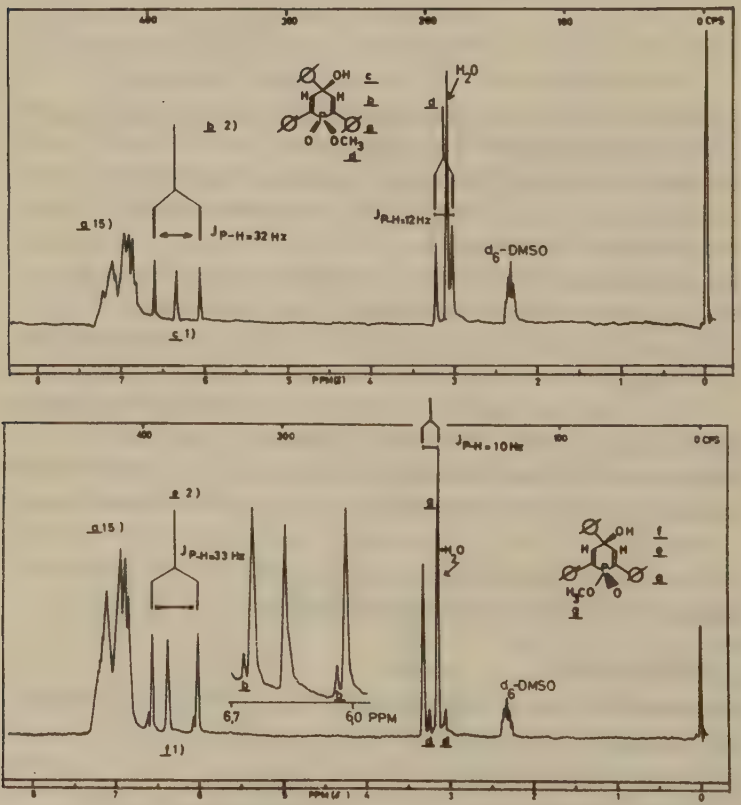


Abb.31 und 32: H^1-NMR-Spektren der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 63 und 64

In Abb.33a und b ist der Absorptionsbereich zwischen 6,0 und 7,0 ppm für ein Isomerengemisch von 63 und 64 in d_6-DMSO (a) und d_6-DMSO/D_2O (b) zu sehen.

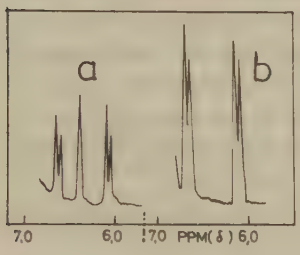


Abb.33a,b

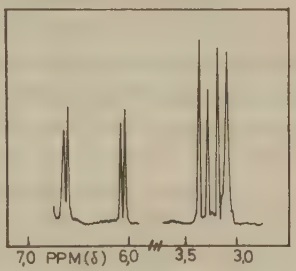


Abb.34

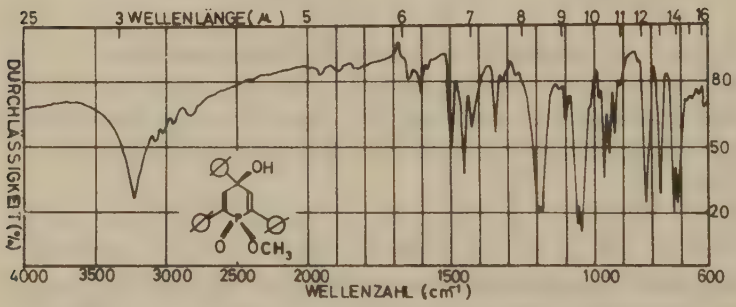
In einer d_4-Methanol/$CDCl_3$-Lösung dieses Gemisches (Abb.34) ist das Hydroxylproton nicht zu erkennen. Der Absorptionsbereich um 3 ppm ist jetzt frei von Überlagerung mit dem Lösungsmittel und zeigt die beiden Dubletts von 63 und 64.

Die H^1-NMR-Daten sprechen für cis-trans Isomere der Strukturen 63 und 64 mit je einer an den Phosphor gebundenen Methoxygruppe, gleicher chem. Umgebung der Protonen $H_{3,5}$ des zentralen Ringes und einer Hydroxygruppe in 4-Stellung. Der Vergleich der H^1-P^{31}-Kopplungen mit anderen Phosphorheterocyclen zeigt, dass die Ladung und Bindungsart die Kopplung J_{POCH} wenig, $J_{PC=CH}$ dagegen stark beeinflussen. $J_{PC=CH}$ erreicht bei vier- und fünfbindigem Phosphor 32-43 Hz, bei dreibindigen 6-12 Hz (Tabelle XII).

Eine Zuordnung der Konformationen wird an Hand dieser Spektren nicht getroffen. Mit einem Anisotropieeffekt der 2.6-Phenylkerne auf die Methoxyprotonen muß gerechnet werden. Die sterischen Bedingungen lassen aber keine eindeutige Klärung der Verschiebungsrichtung zu.

2.2. IR-Spektren (KBr)

Die Spektren von 63 und 64 beweisen deren 1-Oxo-1-methoxy-Gruppierung (Phosphinsäureester).
Der sehr breiten, intensiven Bande von 64 bei 1225 cm^{-1} (Abb.36) entspricht die um ungefähr 40 cm^{-1} verschobene Doppelbande bei 1175-1188 cm^{-1} von 63 (Abb.35). Literaturwerte von 1250-1350 cm^{-1} (s) für freie und 1150-1250 cm^{-1} (s) für assoziierte P=O-Funktionen [50] erlauben die Zuordnung zur gefundenen Schwingung.
In 63 scheint die Frequenz der P=O-Schwingung durch Wasserstoffbrückenbindung verschoben (vgl. IV,6.).



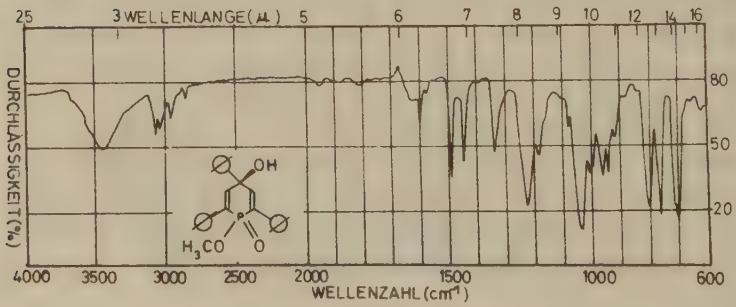


Abb.35 und 36: IR-Spektren der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 63 und 64 in KBr

Für die P-O-$C_{aliph.}$-Valenzschwingung werden nach J.THOMAS [58] 950-1055 cm^{-1} angegeben ($OP(OMe)_3$ z.B. 1042 cm^{-1}, vgl. III,3.6.). Die Schwingungen bei 1038-1048 cm^{-1} (s) von 64 und 1038-1053 cm^{-1} (s) von 63 beweisen daher die P-O-Methyl-Gruppierung als weiteres Strukturelement ($R_2PO(OR)$ = Phosphinsäureester).

2.3. IR-Spektren in CCl_4

Das Spektrum von 63 (Abb.37) zeigt im Bereich der freien OH-Valenzschwingung eine relativ scharfe Absorption bei 3590 cm^{-1} (Literaturwerte [50c]: 3590-3650 cm^{-1}). Bei 64 ist neben einer schwachen, scharfen Bande bei 3589 cm^{-1} (vermutlich Verunreinigung durch 63, vgl. IV,1. und H^1-NMR-Spektrum von 64) eine sehr breite, intensive Bande bei 3276 cm^{-1} zu erkennen. Die OH-Frequenz muss in diesem Fall durch eine starke Wasserstoffbrückenbindung zum Phosphorylsauerstoff verschoben sein. Literaturwerte für diese inter- oder auch intramolekular mögliche Brükkenbindung stehen nicht zur Verfügung (eine intermolekulare Brückenbindung verschiebt im allgemeinen die OH-Absorption auf 3200-3400 cm^{-1}, eine intramolekulare Brückenbindung auf 3450-3570 cm^{-1} [50c]).

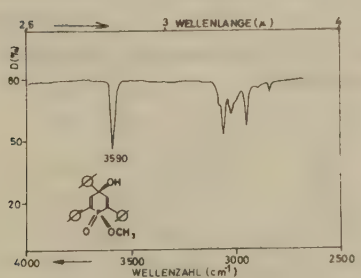


Abb.37

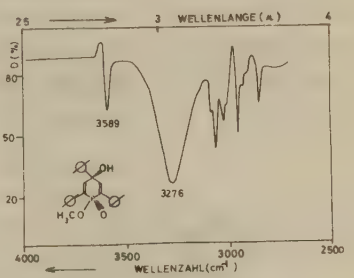
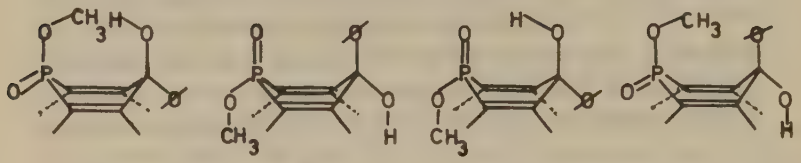


Abb.38

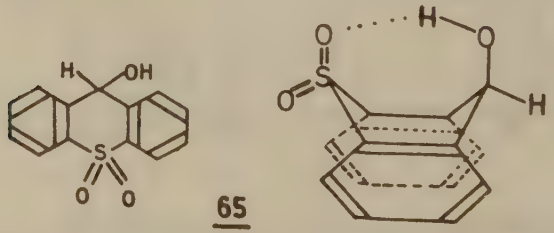
IR-Spektren der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 63 und 64 in CCl_4

Theoretisch sind für 63 und 64 die vier Strukturen A,B,X und Y möglich.



A B X Y

Setzt man voraus, dass der 4-Phenylkern aus sterischen Gründen die (e)-Position bevorzugt, so muß man B und Y ausschliessen.
In der Form X ist eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung möglich. Die gefundene Verschiebung der OH-Frequenz von 64 könnte auf diese Weise erklärt werden. Die Zuordnung der Konfiguration von 64 und seiner entsprechenden Derivate (vgl. IV,5.6.) ist jedoch vorläufig und erfordert weitere Untersuchungen (die Möglichkeit einer intermolekularen Brückenbindung ist nicht ausgeschlossen).
Da 63 und 64 in CCl_4 nur schwer löslich sind, kann eine entsprechende Strukturabhängigkeit der P=O-Frequenz nicht ermittelt werden.+
Eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung wird von A.L.TERNARY [59] für das Thioxanthenolsulfoxid (65) beschrieben (OH-Valenzschwingung in CCl_4 bei 3508 cm^{-1}). Hier kann eine Wannenform durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie direkt nachgewiesen werden.



65

+Messungen im Eigenabsorptionsbereich des CCl_4 erfordern geringe Schichtdicken einhergehend mit höherer Substanz-

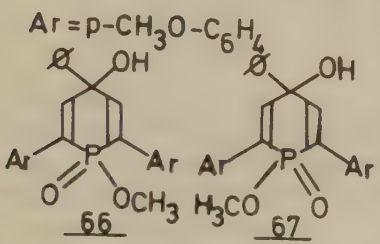
2.4. UV-Spektren

63 und 64 zeigen in CH_3CN nur eine kurzwellige Absorption unterhalb 290 nm mit einer Schulter bei 235 nm ($63\ \varepsilon = 1{,}4 \cdot 10^4$, $64\ \varepsilon = 2{,}2 \cdot 10^4$).

3. Darstellung und Eigenschaften der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 66 und 67

3.1. Darstellung

Die Reaktion von 1.1-Dimethoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin (56) mit $LiBr/H_2O_2$/Eisessig in 1,2-Dimethoxyäthan (analog IV, 2.1.) ergibt die farblosen Isomeren 66 und 67 in etwa 19% der theoretischen Ausbeute.



3.2. H^1-NMR-Spektren

Die Spektren werden in d_6-DMSO/$CDCl_3$ 3/1 aufgenommen.

66	(m) 7,0-7,8 ppm	(13H;arom.)
	(s) 6,65 ppm	(1H;COH)
	(d) 6,64 ppm	(2H;$H_{3.5}$), J_{P-H}:29 Hz
	(s) 3,80 ppm	(6H;ØOCH)
	(d) 3,38 ppm	(3H;POCH), J_{P-H}:11 Hz
67	(m) 6,9-7,8 ppm	(13H;arom.)
	(s) 6,93 ppm	(1H;COH)
	(d) 6,60 ppm	(2H;$H_{3.5}$), J_{P-H}:31 Hz
	(s) 3,75 ppm	(6H;ØOCH)
	(d) 3,68 ppm	(3H;POCH), J_{P-H}:14 Hz

Die Banden bei 6,65 ppm (66) und 6,93 ppm (67) verschwinden nach Zugabe von D_2O. Sie können einer OH-Funktion zu-

geordnet werden (vgl. IV,2.2.).
Die H^1-NMR-Ergebnisse sprechen für die Strukturen 66 und 67.

3.3. IR-Spektren in CCl_4

Die Zuordnung der Konformation erfolgt in der gleichen Weise wie unter IV,2.4.
Das trans-Isomere 66 absorbiert bei 3592 cm^{-1} (Abb.39), das cis-Isomere 67 bei 3273 cm^{-1} (Abb.47). Die Absorption bei 3591 cm^{-1} im Spektrum von 67 wird auf eine Verunreinigung mit 66 zurückgeführt (vgl. IV,2.4.).

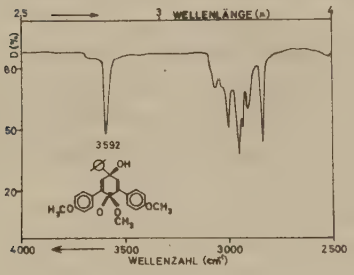


Abb.39

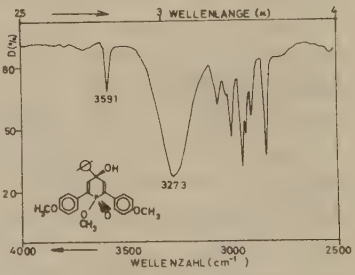


Abb.40

IR-Spektren der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 66 und 67 in CCl_4

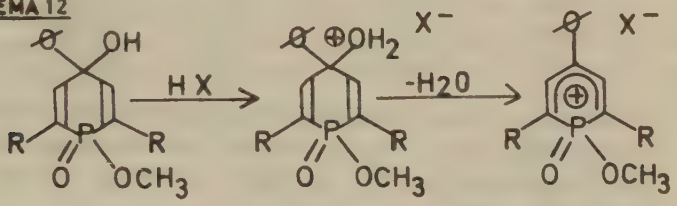
4. Das 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-phosphacyclohexadienylium-trifluoroacetat (68) und das 1-Oxo-1-methoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-phosphacyclohexadienylium-trifluoroacetat (69)

4.1. Darstellung

Die Hydroxylgruppen der Verbindungen 63,64,66 und 67 sind sowohl allyl- als auch benzylständig. Nach Protonierung mit CF_3COOH bilden sich unter Wasserabspaltung resonanz-

stabilisierte Kationen, deren Lösungen in CF_3COOH völlig stabil sind (Schema 12).
63 und 64 geben das gleiche tiefblaue Kation 68.
66 und 67 geben das gleiche blaugrüne Kation 69.
Eine Isolierung des Salzes in festem Zustand ist mir bisher nicht gelungen.

SCHEMA 12



63, 64
66 67

R = C_6H_5
R = p-H_3CO-C_6H_4

68
69

4.2. UV-Spektren

Ein Vergleich der UV-Spektren von 68 und 69 (Abb.41) zeigt eine starke bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionen für 69, bedingt durch die beiden p-Methoxysubstituenten.

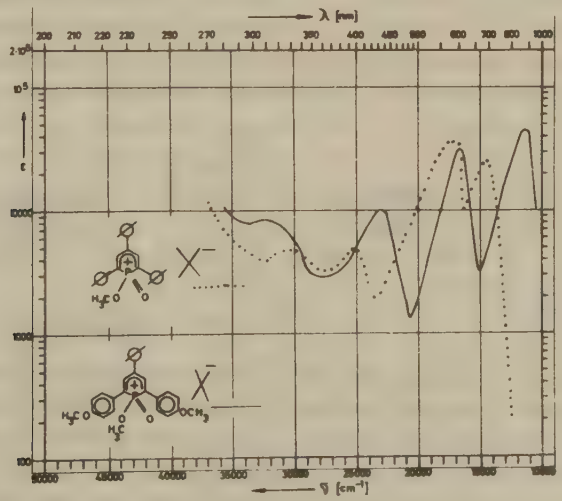


Abb.41: UV-Spektren von 68 und 69 in CF_3COOH

Die UV-Spektren werden in CF_3COOH gemessen (Abb.41):

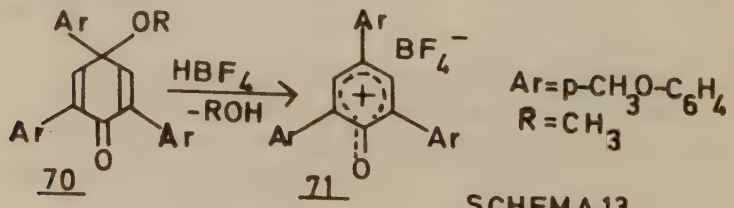
68	λ_{max}/nm	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	69	λ_{max}/nm	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
				280	1,05
				314	0,82
	335	0,42		340	0,42
	394	0,49		435	1,00
	560	3,54		603	3,04
	695	2,53		885	4,50

Ein Vergleich dieser Absorptionen mit denen der Ausgangsverbindungen (vgl. IV,2.4.) deutet auf resonanzstabilisierte Kationen hin, wie in Schema 12 für 68 bzw. 69 formuliert wird.

4.3. Weitere Strukturbeweise

Die H^1-NMR-Spektren der Kationen 68 und 69 in CF_3COOH oder CF_3COOD sind schlecht aufgelöst und geben keine Anhaltspunkte.

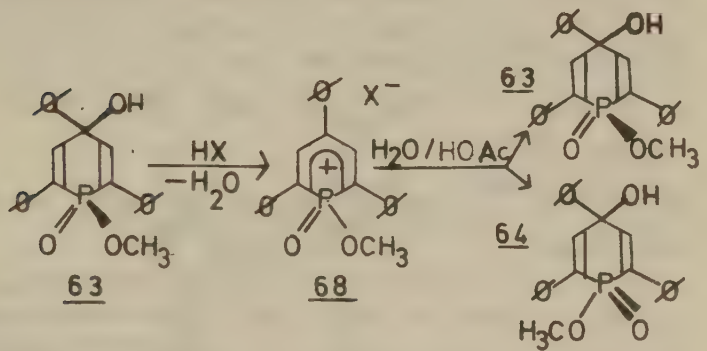
Dass Kationen ähnlicher Struktur stabil sein können, beweisen die Arbeiten von K.DIMROTH [60] über die Phenoxykationen 70, die sich u.a. aus den Chinolderivaten 71 mit Säuren darstellen lassen (Schema 13). Dort gelang es, Phenoxycarboniumsalz in Substanz zu fassen.



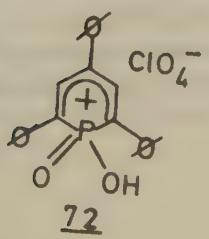
SCHEMA 13

Im Folgenden soll ein chem. Beweis für die Existenz des Kations 68 geführt werden. 63 wird in CF_3COOH gelöst. Nach einer Stunde hydrolysiert man mit einem Überschuss an Eisessig. Die Lösung wird hellbraun. Die im Eisessig enthaltene Wassermenge reicht zur Hydrolyse des Kations 68 aus.

Nach vorsichtiger Neutralisation erhält man ein Gemisch der beiden Isomeren 63 und 64 im ungefähren Verhältnis 1:1 (NMR-spektroskopisch bestimmt). Andere Produkte werden nur in geringer Menge gebildet.
Das gefundene Reaktionsverhalten wird nur verständlich, wenn man das Kation 68 mit einem ebenen, zentralen Kohlenstoffgerüst annimmt, an dessen C-2- und C-4-Atom der nucleophile Angriff des Wassers von zwei Seiten erfolgen kann. Die Isomeren 63 und 64 mit der Hydroxygruppe in 4-Stellung werden bevorzugt gebildet.



Durch Oxydation von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit u.a. Perchlorsäure erhielt U.SCHOELER [9a,9b] eine blaue Reaktionslösung, deren UV-Spektrum (λ_{max}: 559;397;330;250 nm, ε nicht ermittelt) mit dem des Kations 68 weitgehend übereinstimmt (vgl. IV,4.2.). Bei der Oxydation entstehen mehrere, nicht charakterisierte, polare Substanzen, die durch reversible Protonierung in den blauen Farbstoff übergehen.

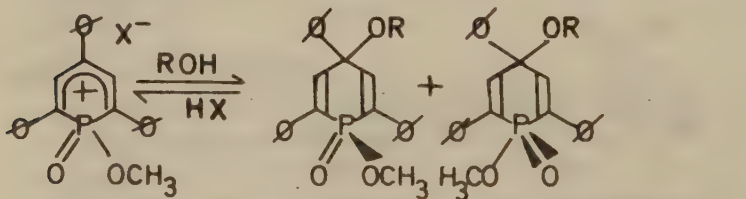


Für ein gebildetes Kation kann man in Analogie zu 68 die Phosphinsäurestruktur 72 fordern. Hierfür sprechen der von U.SCHOELER gefundene saure Charakter der nichtprotonierten Formen und die Ähnlichkeit der UV-Absorptionen von 68 und 72, die nur durch eine geringfügige Strukturänderung erklärt werden kann.

4.4. Reaktionen des 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-phosphacyclohexadienylium-Kations 68 mit Nucleophilen

Bei der Hydrolyse der Lösung des Kations 68 in CF_3COOH mit CH_3COOH wurde keine Bildung eines Acetates beobachtet. Wird jedoch 63 in CF_3COOH gelöst und mit Alkoholen wie Methanol, Äthanol oder Isopropanol versetzt, so lässt sich neben einer geringen Menge des Ausgangsproduktes 63 und seines Isomeren 64 ein Gemisch der cis-trans-Isomeren mit einer Alkoxygruppe in 4-Stellung isolieren (73,74; 75,76;77,78).

Die Trennung der Isomerenpaare wird nicht erreicht; ihre Kristallisation ist schwierig. Sie gelingt für die Isopropoxyderivate 77 und 78 überhaupt nicht.



68

73 74 R = CH_3

75 76 R = C_2H_5

77 78 R = i-C_3H_7

Die Bildungsreaktion der Alkoxyverbindung lässt sich reversibel gestalten. Protonierung mit Trifluoressigsäure führt zu dem einheitlichen blauen Kation 68.

5. Eigenschaften der 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-alkoxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 73,74;75,76;77,78

5.1. IR-Spektren in KBr

Das Spektrum der isomeren 4-Methoxyderivate 73 und 74 (Abb.42) zeigt eine intensive, breite P=O-Valenzschwingung bei 1224 cm^{-1} (vgl. 1225 cm^{-1} für die entsprechende freie Schwingung von 63,IV,2.2.).

Die P-O-Methyl-Valenzschwingung wird bei 1033 cm^{-1} (s) gefunden (vgl. 1038-1048 cm^{-1} (s) für 63 und 64,IV,2.2.). Die 4-Äthoxyderivate 75 und 76 absorbieren entsprechend bei 1228 bzw. 1038 cm^{-1}.

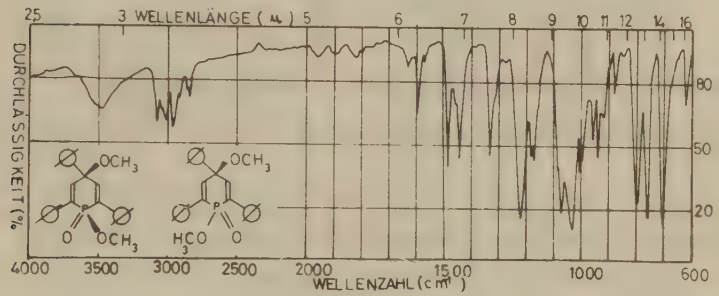


Abb.42: IR-Spektrum der 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-methoxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 73 und 74 in KBr

Durch diese IR-Befunde wird der Erhalt der Phosphinsäureester-Gruppierung bei der Bildung und Zersetzung des Kations 68 bestätigt.
Zusätzlich beweist die Bande bei 1078 cm^{-1} (73,74) bzw. 1074 cm^{-1} (75,76) eine C-O-Alkyl-Bindung. Für Valenzschwingungen alyphatischer Äther werden in der Literatur [50d] 1060-1150 cm^{-1} angegeben.

5.2. H^1-NMR-Spektren

Die H^1-NMR-Absorptionen ergeben sich aus den cis- und trans-Isomeren. Eine Zuordnung der Konformationen kann hier nicht direkt erfolgen. Das Verhältnis der Verschiebung der Protonen $H_{3,5}$ und der 1-Methoxyprotonen sollte bei den verschieden substituierten 4-Isomeren jedoch gleich sein; eine Analogie zu 63 und 64 (vgl. IV,2.1. und 2.3.) wird demnach gefordert.

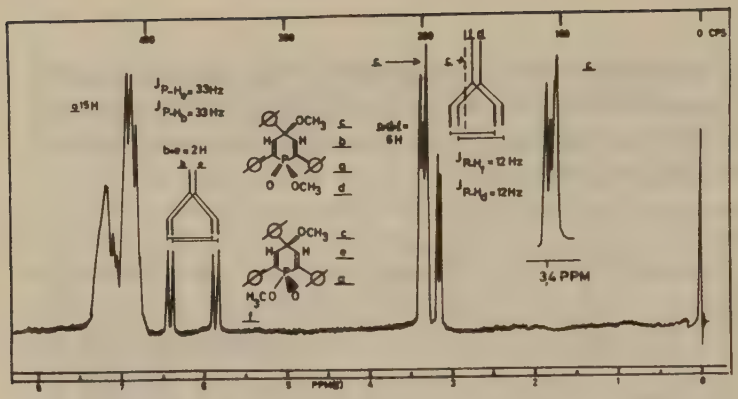


Abb.43: H^1-NMR-Spektrum der isom. 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-methoxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 73 und 74

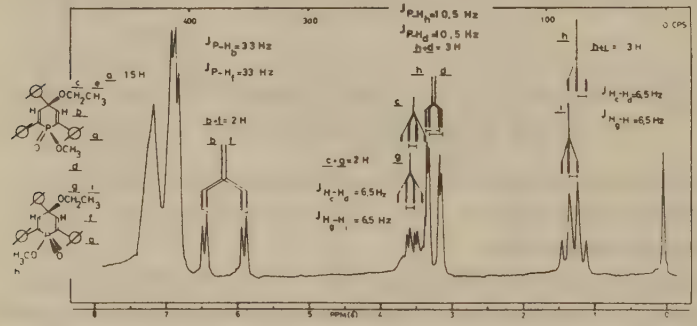


Abb.44: H^1-NMR-Spektrum der isom. 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-äthoxy-phosphacyclohexadiene(2.5) 75 und 76

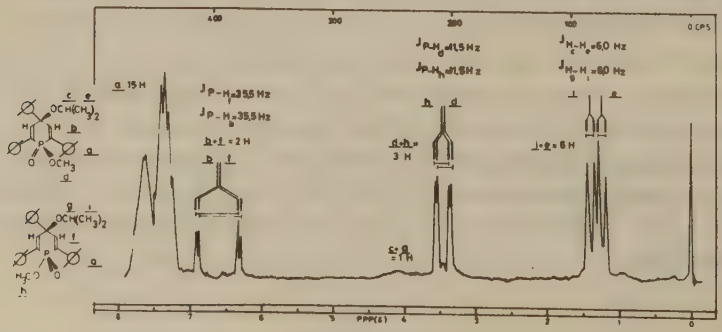


Abb.45: H^1-NMR-Spektrum der isom. 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-isopropoxy-phosphacyclohexadiene(2.5)

Man findet folgende Absorptionen:

(Abb.43)

73	74	(m)	6,8-7,3 ppm	(2·15H;arom.)
73		(d)	6,16 ppm	(2H;$H_{3,5}$), J_{P-H}: 33 Hz
	74	(d)	6,1 ppm	(2H;$H_{3,5}$), J_{P-H}: 33 Hz
73	74	(s)	3,30 ppm	(2·3H;COCH)
	74	(d)	3,26 ppm	(3H;POCH), J_{P-H}: 12 Hz
73		(d)	3,24 ppm	(3H;POCH), J_{P-H}: 12 Hz

(Abb.44)

75	76	(m)	6,7-7,4 ppm	(2·15H;arom.)
75		(d)	6,19 ppm	(2H;$H_{3,5}$), J_{P-H}: 33 Hz
	76	(d)	6,13 ppm	(2H;$H_{3,5}$), J_{P-H}: 33 Hz
	76	(q)	3,54 ppm	(2H;COCH), J_{H-H}: 6,5 Hz
75		(q)	3,50 ppm	(2H;COCH), J_{H-H}: 6,5 Hz
	76	(d)	3,22 ppm	(3H;POCH), J_{P-H}: 10,5 Hz
75		(d)	3,18 ppm	(3H;POCH), J_{P-H}: 10,5 Hz
	76	(t)	1,31 ppm	(3H;CCH) , J_{H-H}: 6,5 Hz
75		(t)	1,19 ppm	(3H;CCH) , J_{H-H}: 6,5 Hz

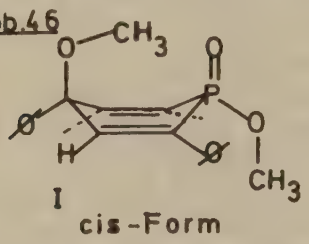
(Abb.45)

77	78	(m)	7,2-7,8 ppm	(2·15H;arom.)
77		(d)	6,61 ppm	(2H;$H_{3,5}$), J_{P-H}: 35,5 Hz
	78	(d)	6,59 ppm	(2H;$H_{3,5}$), J_{P-H}: 35,5 Hz
77	78	(m)	3,8-4,3 ppm	(2·1H;COCH)
	78	(d)	3,46 ppm	(3H;POCH), J_{P-H}: 11,5 Hz
77		(d)	3,38 ppm	(3H;POCH), J_{P-H}: 11,5 Hz
	78	(d)	1,39 ppm	(6H;CCH), J_{H-H}: 6,0 Hz
77		(d)	1,23 ppm	(6H;CCH), J_{H-H}: 6,0 Hz

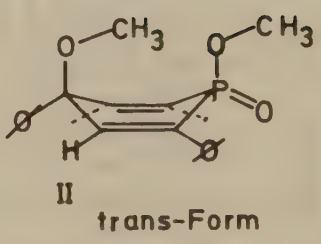
Auch für die Protonen der 4-Alkoxygruppen findet man unterschiedliche chem. Verschiebungen bei cis- und trans-Isomeren. Für 73 und 74 äußert sich dieses allerdings nur in einer Linienverbreiterung.
Wahrscheinlich sind die Absorptionen der cis-Verbindungen durch den Anisotropieeffekt der Phosphorylgruppe nach

niedrigem Feld verschoben (Abb.46).

Abb.46



I cis-Form

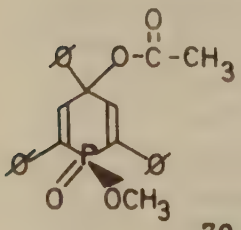


II trans-Form

Eine exakte Zuordnung könnte aber nur durch den Spektrenvergleich getrennt vorliegender Isomere getroffen werden. Eine Isomerentrennung ist jedoch nicht erreicht worden. Ebenfalls wurde bisher kein einheitliches Isomeres aus der zugrunde liegenden Hydroxyverbindung durch Alkylierung synthetisiert. 63 reagiert z.B. nicht mit Diazomethan.

6. 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-acetoxy-phosphacyclohexadien(2.5) (79)

Eine chem. Charakterisierung der 4-Hydroxygruppe von 63 gelingt durch Acetylierung mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur (vgl. die Acetylierung von Chinolen [61]). Neben der Ausgangsverbindung 63 lässt sich das Acetylierungsprodukt 79 als einheitliche, farblose Substanz fassen. Eine Isomerisierung tritt unter diesen Bedingungen nicht ein. Der Angriff des Acylierungsmittel erfolgt demnach am O-Atom und nicht am C_4-Atom.



79

Das H^1-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (Abb.47) zeigt folgende Absorptionen:

(m)	7,2-7,8 ppm	(15H;arom.)
(d)	6,72 ppm	(2H;$H_{3,5}$), J_{p-H}: 34,5 Hz
(d)	3,43 ppm	(3H;POCH), J_{p-H}: 13,0 Hz
(s)	2,27 ppm	(3H;CCH)

Durch das Singulett bei 2,27 ppm wird die Acetoxygruppierung bewiesen.

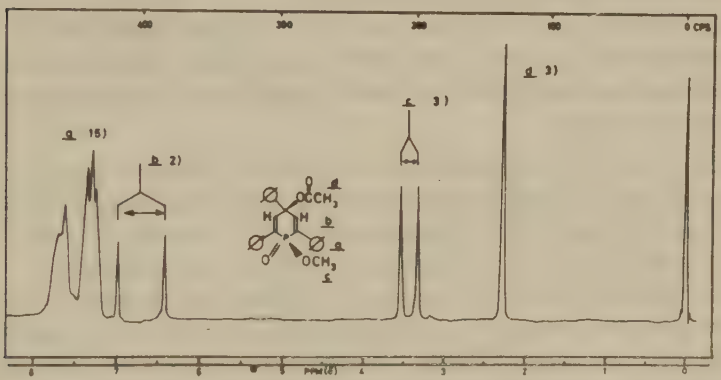


Abb.47: H^1-NMR-Spektrum des 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-acetoxy-phosphacyclohexadien(2.5) (79)

Durch IR-Spektroskopie wird die Carbonylfunktion bei 1740 cm^{-1} (s) gefunden. Breite Banden bei 1025-1045 cm^{-1} (s) und 1220-1240 cm^{-1} (s) lassen den Erhalt der Phosphinsäureester-Struktur erkennen (vgl. IV,2.2.).

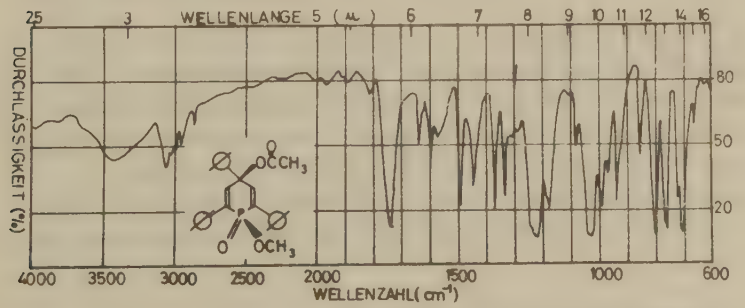


Abb.48: IR-Spektrum des 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-acetoxy-phosphacyclohexadien(2.5) (79) in KBr

V ZUSAMMENFASSUNG

1.) Die Oxydation der 2.4.6-Triarylphosphorine zu Radikal-Kationen wurde untersucht. Blei-IV-benzoat oder 2.4.6-Triphenylphenol/Blei-IV-Oxid in Benzol erwiesen sich als geeignete Oxydationsmittel, um eine gut aufgelöste ESR-Hyperfeinstruktur zu erhalten. An Hand der ESR-Spektren oxydierter deuterierter Phosphorine wurde ein Strukturbeweis der Radikal-Kationen erbracht.
Die ESR-Hyperfeinstruktur des 2.4.6-Triphenylphosphorin-Radikal-Kations wurde mit Hilfe spezifisch substituierter Phosphorine weitgehend gedeutet. Kopplungskonstanten wurden zugeordnet.

2.) 2.4.6-Triarylphosphorine ergaben mit Quecksilber-II-acetat und Alkoholen bzw. Phenolen einen neuartigen Typ phosphororganischer Verbindungen, die 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxy-2.4.6-triarylphosphorine. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse wurden untersucht. Die Versuchsergebnisse sprechen stärker für ein zugrunde liegendes aromatisches System als für eine Betainstruktur des zentralen Ringes.
Die reversible Protonierung des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins mit Trifluoressigsäure wurden eingehend H^1-NMR- und UV-spektroskopisch verfolgt. Untersuchungen an deuterierten Verbindungen zeigten, dass die Protonierung an C_2 und C_4 des zentralen Ringes im Verhältnis 3/1 eintritt.

3.) Ausgehend von den 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triarylphosphorinen gelang die Darstellung zweier stereoisomerer 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triaryl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5). Die Trennung der Isomeren gelang. Acetylierung der Alkoholfunktion erfolgt ohne dass Isomerisierung eintritt.
Die Protonierung der 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triaryl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5) in Trifluoressigsäure führt

zu tiefblauen bis grünblauen beständigen Lösungen der 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triaryl-phosphacyclohexadienylium-trifluoracetaten. Diese Kationen reagieren mit Nucleophilen wie Wasser oder Alkoholen zu einem Gemisch zweier Stereoisomere, bei denen das nucleophile Agens nur an C_4 des zentralen Ringes angegriffen hat.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung:

Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.
Verbrennungsanalysen wurden bei Dr. O.Pfundt, Göttingen, Firma Beller, Göttingen und von Dr. H.Klamberg, Marburg, ausgeführt.
Die verschiedenen Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:
H^1-NMR: Varian S 60 A
P^{31}-NMR: Varian HA 100
IR: Beckmann IR 8 und Perkin Elmer 421
ESR: Varian V 4501/A
Massenspektren: Atlas CH 4
UV: Cary 14

Beschreibung der Versuche:

1.) d_5-Brombenzol

Zu 28,85 (0,344 Mol) C_6D_6 und 0,5 g aktiviertem Eisenpulver wird unter Rühren 55 g (0,344 Mol) Brom p.a. getropft. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wird auf 60° erwärmt, bis die DBr-Entwicklung aufhört (etwa 1 Std.). Das Reaktionsprodukt wird in 50 ml Diäthyläther gelöst. Die org. Phase wird nacheinander mit bisulfithaltigem Wasser, 10%-NaOH und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $CaCl_2$ wird über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Man erhält bei Kp_{13}= 43 - 49° 37,7 g farbloses Produkt.
(Ausbeute: 68% d.Th.) n_D^{25}= 1,5560

Ausserdem kann man noch 5 g (5% d.Th.) d_4-Dibrombenzol vom Fp.80° isolieren.

2.) $\underline{d_5}$-Benzaldehyd

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, N_2-Überleitung, Tropftrichter mit Druckausgleich und Magnetrührer werden zu 1,65 g (68 mMol) Mg-Spänen (J_2-aktiviert) und 5 ml Et_2O abs. 11 g (68 mMol) d_5-Brombenzol im gleichen Volumen Et_2O abs. langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt.
Nach Erkalten wird unter Rühren 9,55 g (64,5 mMol) Orthoameisensäuretriäthylester $HC(OEt)_3$ (Kp. 143° - 144°) zugegeben. Nach 5 Stdn. bei Siedetemperatur wird Et_2O bei Normaldruck abdestilliert, bis eine gelbe, viskose Lösung zurückbleibt. Die Reaktion wird in 2 Stdn. bei einer Wasserbadtemperatur von 70° beendet. Nach Aufnahme des Reaktionsgemisches in 50 ml Et_2O wird es unter Eiskühlung zu 2,5 ml konz. H_2SO_4/10 ml Wasser zur Hydrolyse der Grignardverbindung gegeben und zur Hydrolyse des Acetals 1/2 Std. bei einer Wasserbadtemperatur von 60° unter N_2 gehalten. Die organische Phase wird abgetrennt, neutralgewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Alle Operationen werden unter N_2 ausgeführt. Der Äther wird abgezogen und das Produkt im Vakuum destilliert.

Sowohl die Fraktion vom Kp_{13}: 62 - 67° (n_D^{28}: 1,5390) mit der Ausbeute 2,8 g (37% d.Th.) als auch die Fraktion Kp_{13}: 67 - 80° (n_D^{28}: 1,5388) mit der Ausbeute 1,0 g (13% d.Th.) sind zur Weiterverarbeitung geeignet.

3.) $\underline{d_5}$-Acetophenon

In einem 100 ml Kolben mit Magnetrührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und $CaCl_2$ - Rohr werden unter Eiskühlung zu 16,0 g (0,12 Mol) $AlCl_3$ in 40 ml Dichloräthan 8,24 g (0,10 Mol) frisch destilliertes Acetylchlorid gegeben. Bei Raumtemperatur werden 8,4 g (0,10 Mol) d_6-Benzol zugetropft. Die Reaktionslösung wird nach zweitägigem Stehen bei Raumtemperatur mit Eiswasser hydroly-

siert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Wasser, 2%-NaOH und wieder gründlich mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit K_2CO_3 wird das Dichloräthan über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Das Produkt wird im Vakuum ohne Kolonne destilliert.
Bei Kp_{12}: 82 - 84° (n_D^{28}: 1,5282) erhält man 8,4 g einer farblosen Flüssigkeit (Ausbeute: 68% d.Th.).

4.1.) 1.3-Bis(pentadeuteriophenyl)propen(1)-on(3)

Zu 0,75 g Natriumhydroxyd, 3,4 g Äthanol und 6 ml Wasser wird unter Eiskühlung 1,88 g (15 mMol) d_5-Acetophenon gegeben. Unter Stickstoff wird bei 15 - 25° 1,67 g (15 mMol) d_5-Benzaldehyd zugetropft. Zwei Stdn. wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach zweitägigem Stehen im Kühlschrank fällt das gewünschte Produkt aus. Es wird mit Wasser neutral und mit wenig Methanol nachgewaschen. Nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser erhält man hellgelbe Nadeln vom Fp. 56,4°.
Ausbeute: 2,4 g (74% d.Th.)

4.2.) 1-Phenyl-3-pentadeuteriophenyl-propen(1)-on(3)

Analog 4.1.) reagieren 0,63 g NaOH, 6 ml Wasser, 3 ml Äthanol und 1,54 g (12,3 mMol) d_5-Acetophenon mit 1,30 g (12,3 mMol) Benzaldehyd (Kp_{12}: 62°).
Fp. 55° Ausbeute: 2,5 g (95% d.Th.)

4.3.) 1-Phenyl-3-(3.5-di-t-butylphenyl)propen(1)-on(3)

Analog 4.1.) reagieren 4,64 g (20 mMol) 3.5-Di-t-butylacetophenon und 2,12 g (20 mMol) Benzaldehyd in 1,0 g NaOH, 9,2 ml Wasser und 4,6 g Äthanol.
Fp. 72 - 73° Ausbeute: 3,7 g (58% d.Th.)

3,978 mg Substanz: 12,512 mg CO_2 und 3,085 mg H_2O

$C_{23}H_{28}O$	320,48	Ber.:	C 86,20 H 8,81
		Gef.:	C 85,95 H 8,79

4.4.) 1.3-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)propen(1)-on(3)

1,78 g (7,9 mMol) 3.5-Di-t-butylbenzaldehyd und 1,83 g (7,9 mMol) 3.5.-Di-t-butylacetophenon werden mit 3,5 ml 10%-Natriummethylatlösung gerührt und wie unter 4.1.) weiterbehandelt.

Fp. 62° Ausbeute: 2,18 g (48% d.Th.)

3,864 mg Substanz: 12,142 mg CO_2 und 3,515 mg H_2O

$C_{31}H_{44}O$ 432,70 Ber.: C 86,05 H 10,02
Gef.: C 85,89 H 10,20

4.5.) 1.3.5-Tris(3.5-di-t-butylphenyl)pentadion(1.5)

Zu 0,43 g (1,0 mMol) 1.3-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)propen(1)-on(3) und 0,23 g (1 mMol) 3.5-Di-t-butylacetophenon in 2 ml Methanol werden 0,54 g einer 10%-Natriummethylatlösung in Methanol gegeben und 2 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wird über Nacht stehengelassen und anschliessend in Diäthyläther aufgenommen. Die org. Phase wird mit Wasser gewaschen. Man erhält 0,39 g (59% d.Th.) weisse Kristalle vom Fp. 74°. (Methanol/Essigester)

$C_{47}H_{68}O_2$ 665,06

5.1.) 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)pyrylium-fluoroborat

2,18 g (10 mMol) 1.3-Bis(pentadeuteriophenyl)propen(1)-on(3) und 2,20 g (17,7 mMol) d_5-Acetophenon werden mit 3,30 g (10 mMol) Triphenylcarboniumfluoroborat ($Ø_3CBF_4$) in 5 ml Eisessig unter Stickstoff 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt und dann 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt. Behandeln der Reaktionslösung mit Diäthyläther führt zu weiterem Pyryliumsalz. Die vereinigten Produkte werden bis zur Farblosigkeit des Eluates gründlich mit Äther gewaschen. Nach einmaliger Umkristallisation aus Dichloräthan erhält man gelbgrün fluoreszierende Nadeln vom Fp. 252 - 255°. Ausbeute: 2,2 g (54% d.Th.)

5.2.) 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenyl-pyrylium-fluoroborat

Analog 5.1.) reagieren 2,13 g (10 mMol) 1-Phenyl-3-pentadeuteriophenyl-propen(1)-on(3) und 2,50 g (20 mMol) d_5-Acetophenon mit 3,30 g (10 mMol) $Ø_3CBF_4$ in 5 ml Eisessig.

Fp. 230 - 235° Ausbeute: 2,6 g (62% d.Th.)
(Dichloräthan)

5.3.) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenyl-pyrylium-fluoroborat

Analog 5.1.) reagieren 3,70 g (11,5 mMol) 1-Phenyl-3-(3.5-di-t-butylphenyl)propen(1)-on(3) und 5,0 g (21,5 mMol) 3.5-Di-t-butylacetophenon und 5,8 g (11,5 mMol) $Ø_3CBF_4$ in 10 ml Eisessig.
Fp. 264° (Cyclohexan/Dichloräthan), Ausbeute: 2,3 g (33% d.Th.)

$C_{39}H_{49}OBF_4$ 620,62

Die Charakterisierung erfolgt durch das entsprechende Pyridinderivat.

5.4.) Versuch der Darstellung des 2.4.6-Tris(3.5-di-t-butylphenyl)pyryliumfluoroborats

a) 0,43 g (1,0 mMol) 1.3-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)propen(1)-on(3) und 0,46 g (2,0 mMol) 3.5-Di-t-butylacetophenon und 0,33 g (1,0 mMol) $Ø_3CBF_4$ reagieren in 0,5 ml Eisessig zu einem nicht auftrennbarem Gemisch fluoreszierender Substanzen.

b) 0,66 g (1,0 mMol) 1.3.5-Tris(3.5-di-t-butylphenyl)pentadion(1.5) und 0,33 g (1,0 mMol) $Ø_3CBF_4$ werden in 4 ml Eisessig 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Man erhält wiederum nur ein nicht auftrennbares Gemisch an Reaktionsprodukten.

6.) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2.4.6-Triarylphosphorinen

36 mMol 2.4.6-Triarylpyryliumfluoroborat, 45 mMol Trimethylolphosphin und 36 ml abs. Pyridin werden 2 Stdn. unter Durchleitung von Stickstoff am Rückfluss erhitzt. Paraformaldehyd scheidet sich im Kühler ab. Nach Abkühlen werden durch vorsichtige Wasserzugabe die Phosphorine kristallin ausgefällt. Bei schwerer kristallisierenden Verbindungen wird durch Zugabe von Wasser ein Öl abgeschieden. Daraus werden durch Waschen mit dreimal 100 ml Methanol die Verunreinigungen gelöst. Phosphorin bleibt zurück und wird durch Umkristallisation aus Äthanol gereinigt.

6.1.) 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin

0,84 g (2,0 mMol) 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)pyryliumfluoroborat, 0,31 g (2,5 mMol) Trimethylolphosphin in 2 ml Pyridin.

Fp. 168 - 171° (Äthanol) Ausbeute: 70 mg (10,5% d.Th.)

6.2.) 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylphosphorin

0,82 g (2,0 mMol) 2.6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylpyryliumfluoroborat und 0,31 g (2,5 mMol) Trimethylolphosphin reagieren in 2 ml Pyridin.

Fp. 166 - 167° (Äthanol) Ausbeute: 70 mg (10,5% d.Th.)

6.3.) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylphosphorin

0,90 g (1,45 mMol) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylpyryliumfluoroborat und 0,22 g (1,78 mMol) Trimethylolphosphin reagieren in 1,4 ml Pyridin.

Fp. 220° (Äthanol) Ausbeute: 0,20 g (25% d.Th.)

3,387 mg Substanz: 10,509 mg CO_2 und 2,710 mg H_2O

$C_{39}H_{49}P$ 548,79 Ber.: C 85,50 H 9,00 P 5,64
Gef.: C 84,74 H 8,96 P 6,60

7.) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylpyridin

300 mg (0,48 mMol) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylpyryliumfluoroborat werden in 20 ml Pyridin gelöst. Bei 50° wird 3 Stdn. Ammoniak durch die Lösung geleitet. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 223 mg (78% d.Th.) weisse Nadeln vom Fp. 192 - 193° (Methanol).

4,304 mg Substanz: 13,830 mg CO_2 und 3,600 mg H_2O
6,111 mg Substanz: 0,152 ml N_2 bei 24,9° und 752 Torr

$C_{39}H_{49}N$ 531,83 Ber.: C 88,08 H 9,29 N 2,63
Gef.: C 87,70 H 9,36 N 2,57

8.) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenyl-nitrobenzol

0,62 g (1,0 mMol) 2.6-Bis(3.5-di-t-butylphenyl)-4-phenylpyryliumfluoroborat werden mit 0,24 g (4,0 mMol) Nitromethan und 0,4 g Triäthylamin in 2,5 ml abs. Äthanol einige Min. geschüttelt und anschliessend 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Man erhält 0,42 g (73% d.Th.) weisse Nadeln vom Fp. 242 - 243°.

$C_{40}H_{49}NO_2$ 575,85 Ber.: C 83,43 H 8,58 N 2,43
Gef.: C 83,41 H 8,14 N 2,11

9.) Darstellung der 2.4.6-Triarylphosphorin-Radikal-Kationen

9.1.) In ein ESR-Röhrchen werden 10 mg Blei-IV-oxid p.a., 0,4 mg ($1{,}2 \cdot 10^{-6}$ Mol) Phosphorin und 0,4 mg ($1{,}2 \cdot 10^{-6}$ Mol) 2.4.6-Triphenylphenol gegeben. Mit 1 ml readikalfreiem, trockenem Benzol[+] wird vorsichtig überschichtet. Die Probe wird in flüssigem Stickstoff eingefroren. Das ESR-Röhrchen wird 10 Min. auf 0,2 Torr evakuiert. Nach Schliessen der Verbindung zur Pumpe wird vorsichtig aufgetaut. Dieser

[+] Benzol wird durch mehrstündiges Refluxieren mit 2.4.6-Triphenylphenoxyl und anschliessender Destillation radikalfrei gemacht.

Vorgang wird sooft wiederholt, bis beim Auftauen der Probe keine Gasbläschen mehr beobachtet werden. Anschliessend wird die Probe abgeschmolzen. Der Sauerstoff ist auf diese Weise weitgehend aus der Probe entfernt, so dass ESR-Feinstruktur beobachtet werden kann.
Zu Beginn der Messung wird kräftig geschüttelt.

9.2.) Analog 9.1.) werden $12 \cdot 10^{-6}$ mMol Blei-IV-benzoat und $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ Mol Phosphorin behandelt.

9.3.) Analog 9.1.) werden Quecksilber-II-acetat in Tetrahydrofuran und Gold-III-chlorid in Tetrahydrofuran/Benzol in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen behandelt.

10.) Reaktion des 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorins mit Tetrachlorbenzochinon

In eine Varian-ESR-Flachzelle wird trockenes Acetonitril gefüllt. Während einer Stunde wird trockener Stickstoff durch das Lösungsmittel geperlt. Das ESR-Gerät wird so zur Messung vorbereitet, dass zwei Minuten nach Zusammengeben von 1,07 mg ($2{,}8 \cdot 10^{-6}$ Mol) 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin und 0,68 mg ($2{,}8 \cdot 10^{-6}$ Mol) Tetrachlorbenzochinon die erste ESR-Messung erfolgen kann. Weitere Messungen erfolgen alle 10 Minuten.

11.) Allgemeine Darstellung der 1.1-Dialkoxyphosphorine

6,0 mMol Phosphorin werden in 50 ml abs. Benzol und einem Überschuss des entsprechenden Alkohols gelöst. Nach Zugabe von 6,0 mMol Quecksilber-II-acetat wird 15 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Das abgeschiedene Quecksilber wird abfiltriert. Nach Abdestillation der Lösungsmittel wird über Kieselgel in Benzol chromatographiert. Man erhält gelbgrün fluoreszierende Kristalle, die im allgemeinen aus Methanol/Äthanol umkristallisiert werden können.

11.1.) 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorin

2,08 (6,4 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin,
2,05 (6,4 mMol) Hg-II-acetat,
50 ml Äthanol und 50 ml Benzol.

Fp. 107° Ausbeute: 2,3 g (85% d.Th.)

$C_{27}H_{27}PO_2$ 414,48 Ber.: C 78,24 H 6,56 P 7,47
Gef.: C 78,11 H 6,41 P 7,59

11.2.) 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin

848 mg (2,62 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin,
835 mg (2,62 mMol) Hg-II-acetat,
50 ml Methanol und 50 ml Benzol.

Fp. 112° Ausbeute: 780 mg (77% d.Th.)

$C_{25}H_{23}PO_2$ 386,42 Ber.: C 77,70 H 6,00
Gef.: C 77,29 H 5,92

11.3.) 1.1-Dimethoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin

5,90 g (15,3 mMol) 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin,
4,90 g (15,3 mMol) Hg-II-acetat,
50 ml Methanol und 50 ml Benzol.

Fp. 124° Ausbeute: 3,1 g (46% d.Th.)

$C_{27}H_{27}PO_4$ 446,48 Ber.: C 72,63 H 6,09
Gef.: C 72,40 H 5,97

11.4.) 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(4-methoxyphenyl)phosphorin

1,00 g (2,42 mMol) 2.4.6-Tris(4-methoxyphenyl)phosphorin,
0,70 g (2,42 mMol) Hg-II-acetat,
50 ml Methanol und 50 ml Benzol.

Fp. 148 - 149° Ausbeute: 0,70 g (60% d.Th.)

$C_{28}H_{29}PO_5$ 476,51 Ber.: C 70,58 H 6,13
Gef.: C 70,29 H 6,15

11.5.) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-(4-chlorphenyl) phosphorin

4,2 g (10 mMol) 2.6-Diphenyl-4-(4-chlorphenyl)phosphorin,
3,2 g (10 mMol) Hg-II-acetat,
50 ml Methanol und 50 ml Benzol.
Die Substanz kristallisiert nicht aus. Man erhält 2,6 g (61% d.Th.) des gewünschten Produktes, dessen Struktur durch H^1-NMR-Spektroskopie gesichert wird.

$C_{25}H_{22}PO_2Cl$ 420,86

11.6.) 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin

292 mg (0,86 mMol) 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin,
275 mg (0,86 mMol) Hg-II-acetat,
10 ml Methanol und 10 ml Benzol.

Fp. 112° Ausbeute: 237 mg (69% d.Th.)

$C_{25}D_{15}H_8PO_2$ 401,43

11.7.) 1.1-Bis(trideuteriomethoxy)-2.4.6-tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin

290 mg (0,85 mMol) 2.4.6-Tris(pentadeuteriophenyl)phosphorin,
270 mg (0,85 mMol) Hg-II-acetat,
1 ml d_4-Methanol und 10 ml Benzol.

Fp. 112° Ausbeute: 150 mg (43% d.Th.)

$C_{25}D_{21}H_2PO_2$ 407,43

11.8.) 1.1-Diisopropoxy-2.4.6-triphenylphosphorin

610 mg (1,88 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin,
600 mg (1,88 mMol) Hg-II-acetat,
20 ml Isopropanol und 20 ml Benzol.

Fp. 112° Ausbeute: 520 mg (62% d.Th.)

$C_{29}H_{31}PO_2$ 442,54 Ber.: C 78,71 H 7,06
Gef.: C 78,59 H 6,94

11.9.) 1.1-Diäthoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-phosphorin

1,45 g (3,78 mMol) 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-phosphorin,
1,21 g (3,78 mMol) Hg-II-acetat,
30 ml Äthanol und 30 ml Benzol.

Fp. 127° Ausbeute: 1,7 g (95% d.Th.)

$C_{29}H_{31}PO_4$ 474,54 Ber.: C 73,40 H 6,58
Gef.: C 73,15 H 6,62

11.10.) 1.1-Bis(trichloräthoxy)-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin

0,70 g (1,8 mMol) 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-phosphorin,
0,58 g (1,8 mMol) Hg-II-acetat,
5 g Trichloräthanol und 20 ml Benzol.

Fp. 157 - 158° Ausbeute: 0,60 g (49% d.Th.)

$C_{29}H_{25}Cl_6PO_4$ 681,22 Ber.: C 51,13 H 3,70
Gef.: C 50,94 H 4,27

12.) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1.1-Diaryl-oxyphosphorinen

0,6 mMol Phosphorin und ein zwei- bis dreifacher Überschuss des betreffenden Phenols werden in 50 ml abs. Benzol gelöst. Nach Zugabe von 0,6 mMol Hg-II-acetat wird wie unter 11.) weitergearbeitet.

12.1.) 1.1-Di(phenyloxy)-2.4.6-triphenylphosphorin

200 mg (0,62 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin,
198 mg (0,62 mMol) Hg-II-acetat,
200 mg Phenol (2,1 mMol) und 50 ml Benzol.

Fp. 152 - 154° (Äthanol/Benzol) Ausbeute: 121 mg (38% d.Th.)

$C_{35}H_{27}PO_2$ 510,57 Ber.: C 82,34 H 5,33
Gef.: C 81,76 H 5,40

12.2.) 1.1-Bis(phenyloxy)-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin

300 mg (0,78 mMol) 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin,
248 mg (0,78 mMol) Hg-II-acetat,
200 mg (2,1 mMol) Phenol und 50 ml Benzol.

Fp. 135 - 136° (Benzol/Äthanol) Ausbeute: 230 mg (52% d.Th.)

$C_{37}H_{31}PO_4$ 570,63 Ber.: C 77,88 H 5,48
Gef.: C 77,33 H 5,55

12.3.) 1.1-Bis(4-nitrophenyloxy)-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin

412 mg (1,07 mMol) 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin,
3,42 mg (1,07 mMol) Hg-II-acetat,
310 mg (2,2 mMol) p-Nitrophenol und 50 ml Benzol.

Fp. 192° (Äthanol) Ausbeute: 50 mg (7% d.Th.)

$C_{37}H_{29}PN_2O_8$ 660,63 Ber.: C 67,27 H 4,42 N 4,25
Gef.: C 67,39 H 4,64 N 3,57

12.4.) 1.1-Bis(4-chlorphenyloxy)-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin

0,70 g (1,83 mMol) 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin,

0,58 g (1,83 mMol) Hg-II-acetat,
0,46 g (3,64 mMol) p-Chlorphenol und 50 ml Benzol.

Fp. 139,5 - 141° (Benzol/Äthanol)
Ausbeute: 0,21 g (17% d.Th.)

$C_{37}H_{29}Cl_2PO_4$ 639,52 Ber.: C 69,49 H 4,57
Gef.: C 69,74 H 4,67

12.5.) 1.1-Bis(4-methoxyphenyloxy)-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin

0,60 g (1,56 mMol) 2.6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin,
0,50 g (1,56 mMol) Hg-II-acetat,
0,39 g (3,14 mMol) p-Methoxyphenol und 50 ml Benzol.

Fp. 108 - 109,5° (Äthanol/Benzol)
Ausbeute: 0,322 g (33% d.Th.)

$C_{39}H_{35}PO_6$ 630,68 Ber.: C 74,27 H 5,59
Gef.: C 73,91 H 5,43

13.) Versuche zum chem. Verhalten des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins

13.1.) Reaktion mit HCl in Diäthyläther

1,3 g (3,4 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin werden in 200 ml Diäthyläther suspendiert. Trockener Chlorwasserstoff wird 5 Min. lang eingeleitet. Die Fluoreszenz verschwindet, die Lösung wird schwach rötlich. Nach Neutralisation mit verdünnter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird 100 ml Benzol/Essigester (1:1) zugegeben. Aufarbeitung ergibt ein Gemisch von ungefähr 10 unauftrennbaren Reaktionsprodukten.

13.2.) Reaktion mit Natriumäthylat in Äthanol

400 mg (1,04 mMol) werden in 80 ml Äthanol suspendiert und mit 20 ml 5%-Natriumäthylat/Äthanol-Lösung versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Erst nach 60 Stunden tritt eine merkliche Zersetzung des Ausgangsproduktes ein. Es bilden sich eine große Zahl von Reaktionsprodukten, deren Trennung nicht erfolgt.

13.3a.) Alkylierung mit Methyljodid

300 mg (0,78 mMol) werden in 30 ml Methyljodid suspendiert und einige Tage unter Rückfluss erhitzt. Es wird keine Reaktion beobachtet.

13.3b.) Alkylierung mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat

300 mg (0,78 mMol) werden in Diäthyläther suspendiert und mit 950 mg (5 mMol) Triäthyloxonium-fluoroborat versetzt und einige Tage bei Raumtemperatur gerührt. Eine Reaktion wird nicht beobachtet.

13.4.) Acylierung mit Acetylchlorid

300 mg (0,78 mMol) werden in 50 ml frisch destilliertem Acetylchlorid (Kp_{56-57^o}) unter N_2 am Rückfluss erhitzt. Auch nach einigen Tagen wird keine Umsetzung beobachtet.

13.5.) Thermisches Verhalten

300 mg (0,78 mMol) werden unter N_2 langsam bis auf 200° erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Unter 210° werden bei einer Reaktionsdauer von 2 Stdn. nur geringe Mengen Zersetzungsprodukt gefunden. Oberhalb von 220° lässt sich nach 4 Stdn. kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Eine Trennung der Reaktionsprodukte gelang nicht.

14.) Versuche zur reversiblen Protonierung des 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorins

14.1.) Präperativ

1,02 g (2,46 mMol) 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorin werden in 5 ml Trifluoressigsäure gelöst. Nach 5 Min. wird 100 ml Benzol und 100 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wird mit verd. wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und der Rückstand säulenchrom. an Kieselgel in Benzol gereinigt. Man erhält 0,82 g (80% d.Th.) Ausgangsverbindung zurück (Fp. 107°).
Ebenso erhält man aus 1,23 g (3,19 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin 1,05 g (85%) der Ausgangsverbindung zurück.

14.2.) UV-Untersuchung

Eine Stammlösung ($10 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) des 1.1-Diäthoxy-2.4.6-triphenylphosphorins in Cyclohexan wird hergestellt. Es werden folgende UV-Spektren gemessen:

a) 30 ml Stammlösung mit Cyclohexan auf 100 ml aufgefüllt: $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ Mol/l,
b) 30 ml Stammlösung und 1 ml Trifluoressigsäure mit Cyclohexan auf 100 ml aufgefüllt,
c) 30 ml Stammlösung mit Trifluoressigsäure bis zur Entfärbung versetzt; K-t-Butylat in Butanol wird solange zugegeben, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr ändert. Mit Cyclohexan wird auf 100 ml aufgefüllt. Das UV-Spektrum zeigt eine $2{,}91 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung der Ausgangsverbindung (entsprechend 96,8% d.Th.).

15.1.) Darstellung der cis-trans-isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5)

Zu 2,5 g (6,45 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin und 3,0 g Lithiumbromid (29 mMol) in 50 ml 1.2-Dimethoxyäthan werden unter Kühlen und Rühren 2,5 g 30% H_2O_2 und 2,5 g Eisessig gegeben. Es tritt eine Gasentwicklung auf.[++] 15 Stdn. wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 200 ml Benzol/Essigester (1:1) wird die org. Phase mit Wasser, verdünnter wässriger $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen und anschliessend über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abdestillation der Lösungsmittel wird über Kieselgel in Benzol/Essigester (4:1) chromatographiert. Aus der mittleren Fraktion fällt nach Anreiben mit Essigester das trans-Isomere aus. Nach Umkristallisation aus Petroläther/Essigester (1:1) erhält man farblose Kristalle vom Fp. 198 - 200° (Zersetzung).

Ausbeute: 305 mg (12,2% d.Th.)

$C_{24}H_{21}PO_3$ 388,41 Ber.: C 74,22 H 5,45
Gef.: C 74,10 H 5,51

Aus dem Überstand lässt sich nach erneuter Chromatographie 85 mg des cis-Isomeren erhalten.

Fp. 194 - 198° (Essigester/Petroläther 1:1)

Ausbeute: 85 mg (3,4% d.Th.)

Ber.: C 74,22 H 5,45
Gef.: C 74,19 H 5,33

Ausserdem lassen sich noch 95 mg Isomerengemisch (3,8% d.Th.) aus der Lösung isolieren.

[++] Das bei der Reaktion entstehende Gas wird in einer Kühlfalle, in die 10 ml Äthanolamin/Äthanol (1:1) gegeben wurde, bei -70° aufgefangen. Nach einer Stunde lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Zugabe von 40 ml Wasser wird Bromid nach Vollardt zu 5,8% bezogen auf eingesetztes 1.1-Dimethoxy-2.4.6-Triphenylphosphorin bestimmt.

15.2.) Darstellung der cis-trans-isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5)

Es wird analog 15.1.) gearbeitet.
3,02 g (6,75 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin; 3,0 g (29 mMol) LiBr; 3,0 g 30% H_2O_2; 1 ml Essigsäure.
trans-Isomeres:

Fp. 177 - 179° (Petroläther/Essigester 1:1) unter Zersetzung, Ausbeute: 0,52 g (17% d.Th.).

$C_{26}H_{25}PO_5$ 448,46 Ber.: C 69,64 H 5,62
Gef.: C 68,40 H 5,64

cis-Isomeres:

weisse Nadeln vom Fp. 179 - 181,5° (Petroläther/Essigester 1:1) unter Zersetzung. Ber.: C 69,64 H 5,62
Gef.: C 67,28 H 5,62

16.) Reversible Kationenbildung der 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiene(2.5)

1,12 g (2,88 mMol) des trans-Isomeren werden in 30 ml CF_3COOH gelöst und 5 Min. gerührt. Aus einem Tropftrichter lässt man 20 ml Eisessig langsam zur tiefblauen Lösung tropfen. Danach wird mit 20 ml Wasser und 200 ml Benzol/Essigester versetzt und ausgeschüttelt. Die org. Phase wird wie unter 15.1.) behandelt. Man erhält 0,83 g Gemisch der beiden cis-trans-Isomeren im ungefähren Verhältnis 1:1 (NMR-spektroskopisch ermittelt). Die Ausbeute beträgt 74% d.Th.

17.) Darstellung der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-methoxy-phosphacyclohexadiene(2.5)

300 mg (0,77 mMol) des trans-isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiens(2.5) werden in

5 ml CF_3COOH 1 Std. unter N_2 gerührt. Anschliessend gibt man 100 ml Methanol zur blauen Lösung. Die farblose Lösung wird 10 Min. gerührt und dann wie unter 15.1.) aufgearbeitet. Säulenchromatographie an Kieselgel in Benzol/Essigester (5:1) liefert ein Gemisch der cis-trans-Isomeren der Ausgangsverbindung und das gewünschte Isomerengemisch, bei dem der Angriff des nucleophilen Agens an C_4 erfolgte. Nach Umkristallisation aus Petroläther/Essigester (1:1) fallen nach zwei Wochen farblose Kristalle vom Fp. 98 - 101,5° aus.
Ausbeute an Isomerengemisch 152 mg (49% d.Th.)

$C_{25}H_{23}PO_3$	402,42	Ber.:	C 74,61	H 5,76
		Gef.:	C 73,56	H 6,01

17.2.) Darstellung der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-äthoxy-phosphacyclohexadiene(2.5)

607 mg (1,56 mMol) des trans-isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiens(2.5);
10 ml CF_3COOH; 200 ml Äthanol.
Fp. des Isomerengemisches 108 - 111°.
Ausbeute an Isomerengemisch 243 mg (37% d.Th.)

$C_{26}H_{25}PO_3$	416,46	Ber.:	C 74,99	H 6,05
		Gef.:	C 74,61	H 6,12

Ausserdem lassen sich 127 mg (21% d.Th.) des Isomerengemisches der Ausgangsverbindung isolieren.

17.3.) Darstellung der isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-isopropoxy-phosphacyclohexadiene(2.5)

252 mg (0,65 mMol) des trans-isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiens(2.5);
5 ml CF_3COOH; 100 ml Isopropanol.

Ausbeute an Isomerengemisch 82 mg (29% d.Th.); das Isomerengemisch kristallisiert nicht.

$C_{27}H_{27}PO_3$	430,48

18.) Darstellung eines 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-acetoxy-phosphacyclohexadiens(2.5)

500 mg (1,29 mMol) des trans-isomeren 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadiens(2.5) werden in 10 ml Acetanhydrid 3 Tage bei Raumtemperatur unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Anschliessend wird die Lösung auf 100 g Eiswasser gegeben und dreimal mit 100 ml Benzol/Essigester (1:1) ausgeschüttelt. Die org. Phase wird mit Wasser gründlich gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Die Lösungsmittel werden bei 35° im Vakuum abdestilliert. Wird das erhaltene Öl mit 2 ml Essigester stehen gelassen, so kann man nach 2 Stdn. 104 mg (20,7% d.Th.) des Ausgangsproduktes abtrennen. Aus dem Überstand fallen nach zwei Tagen nach Anreiben mit Essigester farblose Würfel des gewünschten Produktes aus.

Fp. 140 - 142° (Petroläther/Essigester 1:1).

Ausbeute: 312 mg (56% d.Th.).

$C_{26}H_{23}PO_4$	430,44	Ber.:	C 72,55 H 5,38
		Gef.:	C 73,20 H 5,34

19.) Versuch der Alkylierung von 1-Oxo-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-4-hydroxy-phosphacyclohexadien(2.5)

368 mg (1 mMol) des trans-Isomeren werden in 50 ml Diäthyläther suspendiert. Dazu wird eine Lösung von 168 mg (40 mMol) Diazomethan in 40 ml Diäthyläther gegeben. Die Lösung wird einen Tag gerührt. Es ist keine Reaktion festzustellen.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) K.Dimroth und P.Hoffmann, Angew.Chem. 76, 433 (1964)
2) G.Märkl, Angew.Chem. 78, 907 (1966)
3) E.Fluck, Chemiker-Ztg. 88, 951 (1964)
   b) J.E.Bissey, Chem.Education. 44, 95 (1967)
4) G.Märkl, Angew.Chem. 75, 168 (1963)
5) G.Märkl, Angew.Chem. 75, 669 (1963)
6) G.Märkl, F.Lieb und A.Merz, Angew.Chem. 79, 59 (1967)
7) G.Märkl und F.Lieb, Tetrahedron Letters (London) 32, 3611 (1968)
8) K.Dimroth, N.Greif, H.Perst, F.W.Steuber, L.Duttka und W.Sauer, Angew.Chem. 79, 58 (1967)
9) a) K.Dimroth, K.Vogel, W.Mach und U.Schoeler, Angew.Chem. 80, 359 (1968)
   b) Diplomarbeit U.Schoeler, Marburg 1968
   c) Dissertation W.Mach, Marburg 1968
10) B.H.J.Bielski, J.M.Gebicki, Atlas of ESR-Spectra, New York 1967
11) E.Müller, H.Eggensperger und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 658, 103 (1962)
12) M.Bersohn und J.C.Baird, An Introduction to EPR, New York 1966, S.268
13) a) F.Gerson und J.D.W.van Voorst, Helv.chim.Acta 46, 2257 (1963)
   b) K.Kuwata und D.H.Geske, J.Amer.chem.Soc. 86, 2101 (1964)
   c) R.G.Lawler, J.R.Bolton, G.K.Fraenkel und T.H.Brown, J.Amer.chem.Soc. 86, 520 (1964)
14) a) K.Dimroth, A.Berndt, F.Bär, R.Volland und A.Schweig, Angew.Chem. 79, 69 (1967)
   b) Dissertation A.Berndt, Marburg 1965
15) a) E.Müller, K.Ley, K.Scheffler und R.Mayer, Chem.Ber. 91, 2682 (1958)
   b) E.Brunner und F.Dörr, Z.Elektrochem.,Ber.Bunsenges. physik.Chem. 68, 468 (1964)
   c) S.L.Solar, J.org.Chem. 28, 2911 (1963)

16) a) Organikum Berlin 1964, S.290
b) ibid. S.281
17) L.B.Smith, J.org.Chem. 6, 437 und 495 (1941)
18) Org.Synth.Coll.Vol.I, S.71 New York 1951
19) H.Suhr, Anwendung der Kernmagnetischen Resonanz in der org.Chemie Berlin 1965
a) S.146 b) S.157
20) L.Siamiatycki und S.Fugnitto, Bull.Soc.chim.France 32, 1944 (1965)
21) F.W.Steuber, persönl.Mitteilung
22) F.Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Weinheim 1967
23) K.Biemann, Masspectrometry, New York 1962, S.204
24) a) P.H.Rieger und G.K.Fraenkel, J.chem.Physics 37, 2811 (1962)
b) D.D.Chestnut und G.J.Sloan, J.chem.Physics 33, 637 (1960)
c) J.C.Baird und J.R.Thomas, J.chem.Physics 35, 1507 (1961)
d) G.H.Russel, R.D.Stephens und E.R.Talaty, Tetrahedron Letters (London) 16, 1139 (1965)
25) a) Intem. Flavor and Flagrances, C.A. 56, P 14413b, Neth.Pat. 95923
b) M.J.Schlatter, Rec.trav.chim. 75, 305 und 352 (1956)
M.G.J.Beets, Rec.trav.chim. 78, 579 (1959)
H.G.Walker und C.R.Hauser, J.Amer.chem.Soc. 68, 1386 (1946)
26) K.Dimroth und K.H.Wolf, Newer Methods of prep.org.Chem. Band 3, S.357, New York 1964
27) K.Dimroth, R.Braeuninger und G.Neubauer, Chem.Ber. 90, 1634 (1957)
28) K.Dimroth, N.Greif, W.Städe und F.W.Steuber, Angew.Chem. 79, 725 (1967)
29) J.E.Wertz und J.L.Vivo, J.chem.Physics 23, 2441 (1955)
30) I.Isenberg und S.C.Baird, J.Amer.chem.Soc. 84, 3803 (1962)

31) a) D.Bijl, H.Kainer und A.C.Rose-Innes, Naturwissenschaften 41, 303 (1954)
b) R.Foster und T.J.Thomas, Trans-Faraday Soc. 58, 860 (1962)
c) J.W.Eastmann, G.Engelsma und M.Calvin, J.Amer.chem. Soc. 84, 1339 (1962)
d) W.Liptay, G.Briegleb und K.Schindler, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.Chemie 66, 331 (1962)
32) G.Märkl, F.Lieb und A.Merz, Angew.Chem. 79, 475 (1967)
33) S.Salmond, Quarterly Reviews 22, 266 (1968)
34) M.J.S.Dewar und M.A.Whitehead, J.chem.Soc. (London) 2423 (1960)
35) G.Märkl, Angew.Chem. 75, 1121 (1963)
36) D.P.Craig und N.L.Paddock, J.chem.Soc. 4118 (1962)
37) S.F.Mason, Nature 205, 495 (1965)
38) F.Ramirez und S.Levy, J.Amer.chem.Soc. 79, 67 (1957)
39) G.Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalyse org. Verbindungen, Weinheim 1966, S.73
40) F.W.McLafferty, Interpretation of Masspectra, New York 1967, S.125
41) J.B.Stothers und J.R.Robinson, Canad.J.Chem. 42, 967 (1964)
42) R.C.Axtmann, W.E.Stuler und J.H.Eberly, J.chem.Physics 31, 850 (1959)
43) A.W.Johnson, Ylid-Chemistry, New York 1966
a) S.70 und 74 b) S.98 c) S.102 d) S.88 e) S.65 f) S.76
44) D.D.Denny und H.M.Relles, J.Amer.chem.Soc. 86, 3897 (1964)
45) J.S.Cohen, Tetrahedron Letters (London) 39, 3491 (1965)
46) M.S.Crutchfield, C.C.Dungan, J.H.Letcher, V.Mark und J.R.van Wazer, P^{31}-NMR-Nuclear Magnetic Resonanz, New York 1967
47) A.J.Speciale und K.W.Ratts, J.Amer.chem.Soc. 85, 2790 (1963)

48) H.A.Staab, Einführung in die theor.org.Chemie, Weinheim 1964,
a) S.399 b) S.259
49) Dissertation N.Greif, Marburg 1966
50) L.J.Bellamy, Ultrarotspektren und chem.Konstitution, Darmstadt 1966,
a) S.70 b) S.236 c) S.71 und S.74 und d) S.86
51) W.J.Middleton, C.A. 58, 11402 (1963), U.S.Pat.3067233
52) R.A.Jones und A.R.Katritzky, Angew.Chem. 74, 62 (1962)
53) E.L.Eliel, N.L.Allinger, S.I.Anygal und G.A.Morrison, Conformational Analysis, New York 1965, S.125
54) L.Pauling, Natur der chem.Bindung, Weinheim 1962, S.213
55) A.W.Burgstahler, H.Ziffer und U.Weiss, J.Amer.chem.Soc. 83, 4660 (1961) und A.Moscowitz, E.Charney, U.Weiss und H.Ziffer, ibid., S.4663
56) a) R.Chisholm, A.Koblinsky, Ind.eng.Chem.Anal. 16, 538 (1944)
b) z.B. R.A.Rojahn, Quant.chem.Analyse, Dresden 1939, S.190
57) N.Arnand und R.A.Todd, J.chem.Soc. 1867 (1951)
58) C.C.Thomas und R.A.Chittenden, Chem.and Ind. 1913 (1961)
59) A.L.Trenary und D.W.Chasar, J.org.Chem. 33, 2237 (1968)
60) K.Dimroth, W.Umbach und H.Thomas, Chem.Ber. 100, 132 (1967)
61) K.Dimroth, H.Perst, K.Schlömer, K.Worschech und K.H.Müller, Chem.Ber. 100, 629 (1967)
62) G.Märkl, Angew.Chem. 79, 59

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. D i m r o t h,

danke ich für die wertvolle Diskussion und
Unterstützung meiner Arbeit.

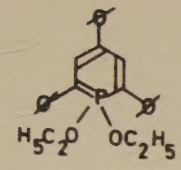
L E B E N S L A U F

Am 24. April 1942 wurde ich als Sohn des Zahnarztes Dr. Friedrich Städe und seiner Ehefrau Ruth, geb. Gülich in Korbach geboren. Ab Frühjahr 1949 besuchte ich die Volksschule in Willingen, ab 1953 bis 1962 den naturwissenschaftlichen Zweig des Realgymnasiums Uplandschule in Willingen. Dort legte ich am 7. März 1962 die Reifeprüfung ab. Im Sommersemester 1962 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg und bestand dort am 31. Juli 1964 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung. Im Sommersemester 1965 studierte ich an der Universität Wien und seit dem Wintersemester 1965/1966 wieder in Marburg. Am 26. Mai 1967 legte ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit fertigte ich von Dezember 1966 bis Mai 1967 im Institut für Organische Chemie unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Karl Dimroth an, unter dessen Anleitung auch die vorliegende Arbeit in der Zeit von Juni 1967 bis November 1968 entstand.

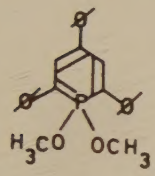
Seit Juni 1967 bin ich wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Organische Chemie.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Aurich, Drawert, Dimroth, Balli, Bär, Heussner, Kamke, Karlson, Kessler, Kirmse, Kuffner, Kuhn, Mahr, Mattes, Musso, Nöth, Pailer, Pfeil, Sansoni, Severin, Schäfer, Schlögel, M.Schmidt, Schnepf, v.Stosch, Wahl, Walcher und Witzel.

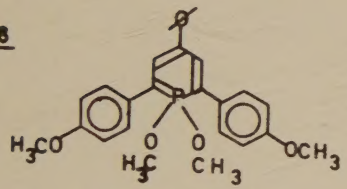
34



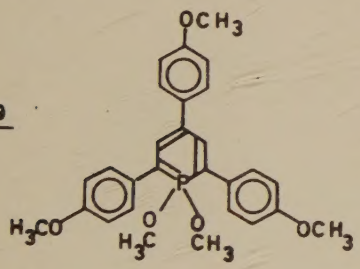
37



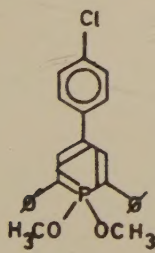
38



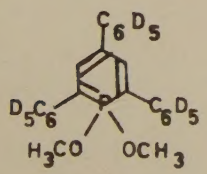
39



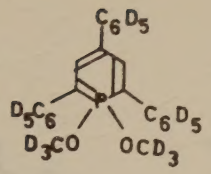
40



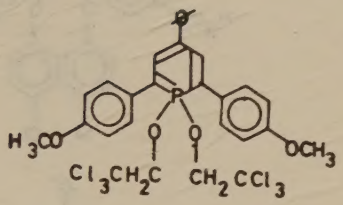
41



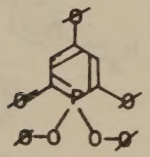
42



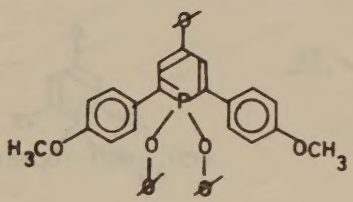
43



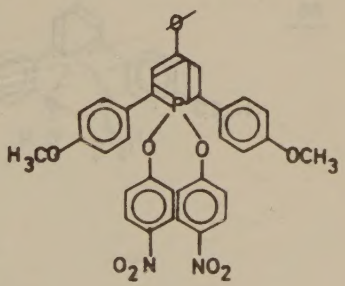
44



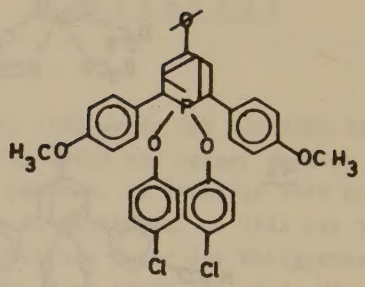
45



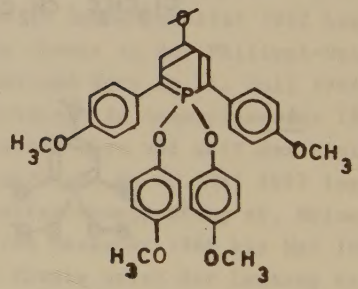
46



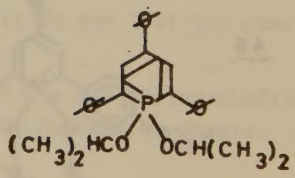
47


H3CO
OCH3
Cl
Cl

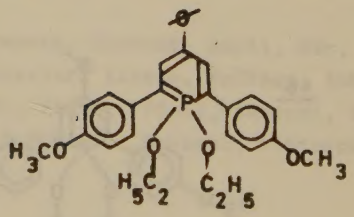
48


H3CO
OCH3
H3CO
OCH3

55


(CH3)2HCO
OCH(CH3)2

56


H3CO
OCH3
H5C2
C2H5